

N^o D'ORDRE

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Georges REY

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LAINE

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en 1927, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER	} <i>Président.</i>	
COUTURIER		} <i>Examineurs.</i>
LEMARCHANDS		

LYON
IMPRIMERIES RÉUNIES

Rue Rachais, 33-35

1927

N° D'ORDRE

2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Georges REY

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1^{re} Thèse. - CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LAINE

2^e Thèse. - PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues en 1927, devant la Commission d'examen

MM. L. MEUNIER .	} <i>Président.</i>
COUTURIER .	
LEMARCHANDS	

Examineurs.

LYON
IMPRIMERIES RÉUNIES

Rue Rachais, 33-35

1927

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÉHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I. — R. DUBOIS, ✱,  I., ✱. — GÉRARD, O. ✱,  I., ✱ C. —
RIGOLLOT, ✱,  I. — VAUTIER,  I. — LE VASSEUR, ✱,  I.

Professeurs titulaires

MM. DEPÉRET, O. ✱,  I., ✱, Membre de l'Institut, *Géologie*.
KÉHLER, O. ✱,  I., ✱, Correspondant de l'Institut, *Zoologie*.
OFFRET, ✱,  I., ✱, *Minéralogie théorique et appliquée*.
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
MASCART, ✱,  I., ✱, *Astronomie physique*.
GRIGNARD, O. ✱,  I., ✱ P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE,  I., ✱, *Mécanique rationnelle et appliquée*.
MEUNIER, ✱,  I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER,  I., ✱, *Chimie agricole*.
BEAUVERIE, ✱,  I., ✱ C, *Botanique*.
THOËRT, ✱,  I., ✱, *Physique*.
CARDOT, *Physiologie générale et comparée*.
VANEY, ✱,  I., *Zoologie*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale*.
JOB,  I., *Chimie physique*.

Maitres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. H. DOUIN, *Botanique*.
DÉJARDIN, *Physique*.
LEMARCHANDS, *Chimie industrielle*.
RICHE,  I., *Géologie*.
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN, (F.),  I., *Géologie agricole*.
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie*.
PELOSSE,  I., *Sériciculture*.
CLÉMENT,  I., ✱, *Physiologie*.
DONCIEUX,  I., P. C. N. Supérieur.
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles*.



Secrétaire

M^{me} NETIEN, .

A M. LE PROFESSEUR L. MEUNIER

*Professeur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences
de Lyon,*

Directeur adjoint de l'Ecole de Chimie Industrielle,

Directeur de l'Ecole Française de Tannerie,

Chevalier de la Légion d'Honneur.

Hommage de profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA LAINE

INTRODUCTION

Les qualités exceptionnelles de la laine, qui expliquent l'importance des transactions commerciales effectuées sur ce textile, justifient également les nombreux travaux qui s'y rapportent.

Alors qu'elle est encore sur le dos des animaux qui la fournissent, puis au cours des nombreuses opérations industrielles de lavage, de blanchiment, teinture, apprêts, qu'elle subit, et, enfin, lors de l'emploi des objets qu'elle a servi à manufacturer, la laine est soumise à toute une série d'actions physiques et chimiques voulues, accidentelles ou involontaires, qui en modifient considérablement les propriétés.

Les méthodes susceptibles de contrôler ces modifications peuvent être physiques ou chimiques. Jusqu'à présent, seules les premières semblent avoir retenu l'attention des industriels, les méthodes chimiques exigeant plus de temps et leur interprétation étant parfois délicate.

La valeur pratique des méthodes physiques (essais dynamométriques en particulier) est incontestable, puisque, dans celles-ci, on essaye l'objet manufacturé dans les con-

ditions où il est appelé à travailler. Malheureusement, ces méthodes n'apportent des renseignements qu'en fin de fabrication ; en outre, elles ne sont pas applicables au cas des laines brutes et des laines en bourre. Dans ce dernier cas, on ne pourrait s'en rapporter qu'à l'aspect et au toucher.

Il était donc intéressant de rechercher si des méthodes chimiques peuvent permettre de déceler et de chiffrer un accident ou simplement de suivre la marche d'une opération industrielle normale.

Indépendamment de ce point de vue pratique, l'étude chimique des modifications de la laine est susceptible d'apporter quelques éclaircissements sur le mécanisme de certains phénomènes encore mal connus.

L'étude de la laine touchant à toutes les branches de la chimie : organique, biologique, colloïdale, physique, etc., la littérature du sujet est considérable ; c'est pourquoi nous avons jugé indispensable de faire précéder l'exposé de nos recherches d'un résumé des résultats acquis, résultats qui sont malheureusement assez souvent contradictoires.

Nous avons divisé ensuite l'exposé de nos recherches expérimentales en trois parties : la première est relative à l'action de la lumière sur la laine ; la deuxième se rapporte au dosage et au rôle de l'azote aminé ; la troisième comprend l'étude du gonflement de la laine. Dans une quatrième partie, après avoir tiré les conclusions que semblent comporter nos essais, nous avons essayé de dégager une vue d'ensemble sur le caractère et les propriétés de la fibre de laine.

Le présent travail a été exécuté dans le Laboratoire de

la chaire de chimie industrielle de l'Université de Lyon. Je prie M. le professeur MEUNIER, qui a bien voulu m'associer à son activité scientifique, m'apporter l'appui journalier de sa haute compétence et, en toute occasion, faire preuve vis-à-vis de moi d'une sollicitude paternelle, de trouver ici l'expression de ma parfaite gratitude.

Mes meilleurs remerciements vont également au Groupement lyonnais : La Carte de Nuances de la *Fédération de la Soie* qui, grâce à l'attribution d'une bourse de recherches, a facilité l'accomplissement et la publication de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

GÉNÉRALITÉS

ET RÉSUMÉ BIBLIOGRAPHIQUE

La laine se différencie du poil, avec lequel elle a, d'autre part, beaucoup d'analogie, par sa structure frisée, son élasticité et sa douceur. L'examen microscopique d'une fibre permet de distinguer trois catégories dans les cellules constitutives :

1° A l'extérieur, une couche épithéliale d'écailles cornées, aplaties, se recouvrant, irrégulièrement disposées en entonnoir autour de la fibre; c'est à la présence de ces écailles que MONGE et de nombreux chimistes après lui ont attribué la propriété de feutrage;

2° Sous ces écailles, la substance dite *corticale*, formée de cellules allongées, fusiformes, intimement liées entre elles, auxquelles on rapporte la grande affinité de la laine pour les matières colorantes et sa ténacité;

3° A l'intérieur, une substance médullaire constituée par des cellules cubiques ou rhomboédriques; cette couche, qui rend le poil dur, cassant, est presque inexistante dans les belles qualités de laine.

Des racines, irrégulièrement disséminées dans la peau du mouton, partent des mèches de poils collés ensemble par un produit très complexe, sécrété par l'animal et auquel on a donné le nom général de *suint*.

Le développement et les propriétés finales de la laine dépendent d'un nombre considérable de facteurs, parmi lesquels on peut citer : le climat, la nourriture, la race,

l'état physique du sujet, la portion du corps où l'on prélève l'échantillon (1).

Indépendamment du suint et des poussières retenues mécaniquement par la toison, la laine renferme en permanence de l'eau : c'est en effet la fibre la plus hygroscopique que l'on connaisse.

Elle peut retenir jusqu'à 50 % de son poids d'eau sans paraître humide, d'où la nécessité de procéder à un conditionnement (2) semblable à celui qui est pratiqué sur la soie.

Dans la laine non lavée, la quantité d'eau retenue varie en raison inverse de la quantité de matière grasse; dans la laine lavée, cette quantité est proportionnelle à la finesse des brins (CHEVREUL).

On admet quelquefois que la portion de l'eau qui est éliminée par chauffage est de l'eau de constitution d'un hydrate de kératine.

Il faut un chauffage prolongé à 200° pour chasser complètement cette eau de constitution; aussi, la déshydratation totale est toujours accompagnée d'une décomposition partielle.

Plongée dans l'eau chaude, la laine se ramollit, gonfle, devient plastique (3), propriété utilisée dans le fixage de

(1) WATSON SMITH. *J. Soc. Chem. Ind.*, t. VIII, p. 17; *Bull. Soc. Chem.* (3), t. II, p. 52 (1889).

(2) Voir :

GEAY. *T.I.B.A.*, « Apprêt des tissus de laine » (1924-1925).

J.-J. HUGUES. *Trans. Farad. Soc.*, t. XXII, p. 178 (1926);

J. Soc. Dy. Col., p. 357 (nov. 1926).

BARKER et HEDGES. *Textile Inst.*, t. XVII, p. 453 (1926).

(3) REYCHLER. *Bull. Soc. Belg.*, t. XXIX, p. 291 (1920); *Central Blatt.*, t. I, p. 139 (1921).

HARRISON. *Proc. Roy. Soc. A.*, t. LXXXXIV, p. 460 (1918);
2° *Report on Colloid Chem.*, p. 64 (1919).

la laine et considérée par JUSTIN-MUELLER comme la cause du feutrage (1).

L'éclat de la laine est très variable : les fibres lisses et raides sont plus brillantes que les fibres fines ; cela vient de la disposition des écailles épithéliales : lorsque celles-ci sont plates et disposées régulièrement, elles réfléchissent mieux la lumière.

Quelques sortes de laines sont naturellement colorées par un pigment, irrégulièrement réparti dans les cellules, dont la couleur va du jaune au brun noir, mais qui, contrairement à une idée très répandue, n'est pas aussi solide à la lumière et aux divers agents qu'on a bien voulu le dire.

Le commerce livre à l'industrie la laine sous plusieurs états : *laine brute* ; *laine lavée à dos*, c'est-à-dire sur le dos même de l'animal ; *laine en toison*, lavée après la tonte ; laines venant d'animaux abattus et séparées de la peau par l'*enchaucenage* ou l'*échauffe*.

Les laines tondues sur le vif ne sont pas sensiblement supérieures à celles qui sont coupées sur l'animal mort ; il y a, par contre, un abaissement appréciable de la qualité lorsqu'on fait appel aux procédés d'échauffe et surtout d'enchaucenage.

La valeur commerciale d'une laine est établie sur sa finesse, sa douceur, son aptitude à feutrer et à friser, sa ténacité, son élasticité, son affinité pour les matières colorantes (GEAY, *loc.-cit.*).

Examinée aux rayons X, contrairement à la soie, la laine ne possède pas une structure cristalline (2), ce qui nous prive d'un moyen d'investigation très précieux.

(1) JUSTIN-MUELLER. *Koll. Zeit.*, p. 114 (1909).

(2) R.-O. HERZOG et W. YANCKE. *Berichte*, t. LIII, p. 2162 (1920).
BRILL. *Annalen*, t. CCCCXXXIV, p. 204 (1923).

Voir aussi :

KURT MEYER et FIKENTSCHER. *Melliand Textilb.* (juillet 1926).

Elle est douée d'un pouvoir polarisant considérable, comme le démontre son examen au microscope polariseur avec nicols croisés (1).

La laine partage, avec la plupart des matières protéiques, une fluorescence bleue, très légèrement violacée, à la lumière de WOOD.

J.-B. SPEAKMAN (2) considère la laine comme un gel; mais, au lieu de lui attribuer la structure diphasée des gels ordinaires, il conclut de ses essais d'extensibilité et d'élasticité que la fibre de laine résulte de la superposition de deux gels.

CHIMIE DE LA LAINE

La laine brute renferme des quantités variables d'impuretés comme le suint, des matières minérales, des poussières, etc.

Le suint se divise lui-même en deux parties : la première, dite suint soluble dans l'eau, est constituée par les produits de sécrétion sudorique et sa composition se rapproche donc de celle de l'urine d'un herbivore ; la deuxième, appelée graisse de suint, insoluble dans l'eau,

(1) HARRISON. *Loc.-cit.*, Cf. *J.S.C.I.* (1918).

HERZOG. *Chem. Zeitg*, t. XXX, p. 528 (1916); Cf. *J.S.C.I.* (1916).

(2) J.-B. SPEAKMAN. *J. Soc. Dyers and Col.*, t. XXX, p. 408 (1924); *Textile Institute*, t. XVII, p. 457 (1926).

Voir aussi :

Reports on Colloid Chemistry, publiés par la « *British Association for the advancement of Sciences* ».

soluble dans la plupart des solvants organiques, facilement émulsionnable par l'eau de savon, rentre plutôt dans la catégorie des cires.

L'analyse (1) de ce produit très complexe, commencée par VAUQUELIN, CHEVREUL, SCHULZE, effectuée surtout par DARMSTAEDTER et LIFSCHUTZ, BUISINE, a montré que l'on avait affaire à un mélange de cholestérine libre, d'éthers de la cholestérine et de l'isocholestérine, et quelquefois d'acides gras libres. Ce suint gras vient de la sécrétion sébacée.

Les diverses sortes de laine laissent, par calcination, une quantité variable d'un résidu minéral.

Comme le suint, les substances minérales peuvent se diviser en deux portions : l'une, soluble, comprenant des carbonates, phosphates, sulfates de sodium, calcium, aluminium, fer, rarement magnésium, et une partie insoluble qui est un silicate de calcium et de fer. La première portion est, en général, trois fois plus considérable que la deuxième.

Dans ce qui va suivre, nous supposerons que la laine est complètement débarrassée de suint soluble ou gras par le procédé DUMAS d'épuisement à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther ou par tout autre procédé industriel.

Nous supposerons également que la petite quantité de matière minérale ne fait pas partie intégrante de la laine, contrairement à l'opinion de MATHEWS (2) et de BUCHTALA

(1) FRÉMY. *Encyclopédie*, t. x (Textiles) (1890).

WURTZ. *Dictionnaire et Supplément*.

ULLMANN. *Enzyklopädie d. Tech. Chemie*, t. xii, p. 115-122 (1922).

DARMSTAEDTER et LIFSCHUTZ. *Berichte*, t. xxviii, p. 3133; t. xix, p. 618-1474 et 2890 (1896).

(2) MATHEWS. *Textile Fibres*, p. 124 (1924); cité par BARRITT, *Text. Inst.*, t. xvii, p. 113 (1926).

(1). Il est hors de doute que cette petite quantité de matières minérales joue un grand rôle, qu'elle fasse ou non partie intégrante de la fibre.

On peut également supposer, en première approximation, que la composition varie peu avec l'âge; mais cela n'est point rigoureux, comme ABDEHALDEN et FUCHS (2) l'ont démontré pour des substances qui sont proches parentes de la laine.

Les difficultés auxquelles on se heurte pour purifier complètement la laine, et aussi pour chasser l'eau hygroscopique, expliquent en partie les divergences des résultats publiés sur la composition de la laine.

Voici quelques analyses à titre d'indication :

UHR (3) :

C=53,07 % H=2,8 % N=12,03 % O=31,02 % S= ?

SCHERER (4) :

C=50,65 % H=7,03 % N=17,71 % O=20 % S=4,61 %

HUMMEL (5) :

C=49,25 % H=7,57 % N=15,86 % O=26,6 % S=3,66 %

BOURQUELOT (6) détermina les limites de composition de substances voisines de la laine : les kératoïdes.

BOWMAN (7) analysa plusieurs laines anglaises ; la moyenne des analyses est la suivante :

C=50,27 % H=7,05 % N=18,37 % S=2,90 %

(1) BUCHTALA. *Zeit. f. Physio. Chem.*, t. LXXVIII, p. 55 (1912).

(2) ABDEHALDEN et FUCHS. *Zeit. f. Physio. Chem.*, t. LI, p. 339 (1908).

(3) UHR. Cf. FRÉMY, t. X, p. 222 (1890).

(4) SCHERER. Cf. BARRITT, *loc.-cit.*

(5) HUMMEL. DEPIERRE, *Dictionnaire de Wurtz*, 2^e suppl., t. I, p. 774.

(6) BOURQUELOT. *Pharm. J.*, III, 19, p. 1035 (v. BARRITT).

(7) BOWMAN. *J. Soc. Dy. Col.*, t. V, p. 136 (1885); aussi ALLEN's *Analyst*.

correspondant à la formule :



MILLS et TAKAMINE (1), dans leurs études de la fixation des acides par la laine, se basent sur des chiffres faux donnés par le « Gmelin's Handbuch » et arrivent à la formule.



WHITELY (2) relève l'erreur et montre que l'analyse

$$\text{C} = 49,96 \% \quad \text{S} = 3,39 \% \quad \text{N} = 16,05 \%$$

conduit à



WITT et LEHMANN (3) donnent les limites suivantes :
C = 50 % H = 7 % O = 22 à 25 % N = 15 à 17 % S = 2 à 4 %

WAENTIG (4) réduit l'indécision de la teneur en azote en montrant que celle-ci s'écarte peu de la moyenne de 16,3 pour toutes les laines.

GORUP-BESANEZ (5) détermine les limites de la teneur en soufre pour laquelle les chiffres les plus disparates avaient été publiés.

Il semblait enfin que cette teneur variait peu autour de 3,4 % pour toutes les qualités de laine. TROTMAN et BELL (6) ayant montré que les écarts tenaient principalement aux imperfections des moyens de dosage, ces chimistes proposent pour le dosage une petite modification de la méthode due à Denis BÉNÉDICT.

(1) MILLS et TAKAMINE. *J. Chem. Soc.*, t. XXXXIII, p. 142 (1883).

(2) WHITELY. *J. Chem. Soc.*, t. L, p. 142, Proc. (1886).

(3) WITT et LEHMANN. *Technologie der Gespinnstfasern*, t. I, p. 88 ;
Cf. Engeler Thèse Zürich (1925).

(4) WAENTIG. *Textilforschung*, p. 49 (1920) ; Cf. Engeler.

(5) GORUP BESANEZ. *Ganswindt: die Wolle*, p. 53.

(6) TROTMAN et BELL. *Journ. of the Soc. Chem. Ind.*, p. 10 (1926).

BARRITT (1), dans un très récent travail, vient de tout remettre en question. Après une étude critique des méthodes d'analyse et de calcul, il arrive à la conclusion que la meilleure méthode est celle de CARIUS, pourvu que l'opération soit bien conduite. Il montre que la teneur en soufre varie beaucoup avec la qualité de la laine; elle est, par exemple : 3,03 pour une laine mohair grossière, 4,13 pour de la laine fine de mouton gallois; elle varie avec la portion de la toison d'un même animal soumise à l'analyse.

La composition de la laine n'est donc qu'à peu près constante; d'ailleurs, comme le fait remarquer justement BARRITT, il n'est pas possible de se prononcer entre deux formules brutes telles que



Indépendamment des éléments dont nous venons de parler, on a signalé l'existence de l'arsenic. On sait le rôle important que joue cet élément dans l'organisme animal depuis les travaux de GAUTIER (2) et de BERTRAND (3).

THORPE (4), auteur d'une méthode de dosage de l'arsenic, a appliqué son procédé à la recherche et à la détermination de ce métalloïde dans divers produits, notamment dans la laine. Il en a trouvé dans presque toutes les variétés, mais en quantités extrêmement faibles. Il est possible, d'ailleurs, que cet arsenic ait été introduit accidentellement et ne soit pas un élément essentiel et constant de cette fibre.

(1) BARRITT. *Textile Institute*, p. 111 (mars 1926); *Textile Institute*, p. 386 (août 1926).

(2) GAUTIER. *P. ex. C.R.*, t. CXXXI, p. 361 (1900).

(3) BERTRAND. *Ann. Inst. Pasteur*, t. XVI, p. 553 (1902).

(4) THORPE. *J. Chem. Soc.*, t. LXXXIX, p. 408 (1906).

La laine donne les réactions, dites caractéristiques, des matières protéiques : réaction du biuret, réaction de MILLON, réaction xanthoprotéique, réactions de MOLISCH et d'ADAMKIEWICZ.

Son insolubilité presque absolue à froid, dans l'eau et les réactifs acides, alcalins, salins, dilués, et la présence de soufre ont permis de classer la laine dans le groupe des scléroprotéines, famille des kératines.

Son étude chimique fut amorcée par CHEVREUL. CHAMPION (1), recherchant le corps qui apportait à la laine sa très grande affinité pour les matières colorantes, crut l'avoir trouvé dans l'acide lanuginique, dont la préparation fut améliorée et les propriétés mieux étudiées par KNECHT et APPELYARD (2). Cet acide donne, en effet, la plupart des réactions protéiques citées précédemment; il donne des précipités avec les tanins, les sels, les matières colorantes, ce qui paraissait apporter une explication suffisante des phénomènes de mordantage et de teinture.

CHAMPION donne à cet acide la formule $C^{38} H^{50} N^5 O^{20}$, nécessairement fausse, car, bien que contrairement à la laine dont on part pour sa préparation, il ne noircisse pas le plombite de sodium, il renferme du soufre dans la proportion de 3 %.

Après avoir longtemps fait jouer à l'acide lanuginique le rôle le plus important, on s'est rendu compte que cet acide n'est pas un corps pur, mais un mélange de polypeptides et d'acides aminés provenant d'une hydrolyse plus ou moins accentuée, mélange dans lequel la présence de tyrosine déterminait les principales propriétés observées.

(1) CHAMPION. *C. R.*, t. LXXII, p. 330 (1871).

(2) KNECHT et APPELYARD. *Berichte*, p. 1120 (1889).

Voir aussi :

L. MARCHLEWSKI et M^{lle} A. NOWOTNOWNA. *Albumose de laine*, *B. A.*, i., p. 870 (1923).

La connaissance de la structure chimique de la laine est intimement liée au progrès de l'étude des protéiques.

L'étude chimique de la laine fut continuée par SCHUTZENBERGER (1) qui lui appliqua sa méthode d'hydrolyse par l'eau de baryte à 150-180°. Ce savant obtint transitoirement de l'acide lanuginique, puis de l'ammoniaque, du gaz carbonique, de l'acide acétique, de l'acide oxalique, du pyrrol, quelques produits volatils non identifiés et un résidu fixe renfermant des amino-acides, parmi lesquels la leucine, la tyrosine, les leucines et leucéines butyriques et valérianiques, un acide $C^{10} H^{16} N^2 O^6$, de la glucoprotéine.

SCHUTZENBERGER condensa ces résultats dans une formule lui permettant d'expliquer la formation des divers corps dont il avait décelé l'existence dans le résidu fixe :



correspondant à la composition suivante :

C=50 % H=7 % N=17 % O=22 % S=3,1 %

SCHUTZENBERGER fait remarquer que si on enlève de la tyrosine au résidu fixe, on a alors sensiblement la même formule que dans le cas de l'albumine.

On substitua, par la suite, des procédés plus perfectionnés à ceux de SCHUTZENBERGER et, par application des méthodes de FISCHER (2), ABDERHALDEN et VOITINOVICI (3)

(1) SCHUTZENBERGER. *C. R.*, t. LXXXVI, p. 767 (1878); *B. Soc. Chem.* (2), t. xxx, p. 568 (1878); WURTZ, 2^e supplément, p. 128 (1892).

(2) FISCHER. *Untersuchungen über aminosäuren, polypeptide und Proteine*, t. I (1906), 2^e édit. 1919.

(3) ABDERHALDEN et VOITINOVICI. *Zeit. f. Physio. Chem.*, t. LII, p. 348 (1907).

publièrent en 1907 un tableau des produits d'hydrolyse acides de la laine, plus complet que celui de SCHUTZENBERGER :

Glycocolle	0,58 %	Sérine	0,1 %
Alanine	4,2 %	Acide asparagique.	2,3 %
Valine	2,8 %	Acide glutamique .	12,9 %
Leucine	11,5 %	Tyrosine	2,9 %
Proline	4,4 %	Cystine	7,3 %

Ce tableau est cependant insuffisant si l'on considère que la moitié à peine (49,2 %) des produits d'hydrolyse ont pu être identifiés avec certitude.

Depuis, les méthodes de séparation ont été perfectionnées; pour certaines protéines, on a caractérisé une proportion nettement plus élevée des produits d'hydrolyse; DAKIN a porté à 91 % cette proportion dans le cas de la gélatine.

Un tel document fait défaut pour la laine, il est à souhaiter que cette lacune se comble rapidement.

Quelque précieuse que soit la connaissance exacte de la nature et de la quantité des amino-acides, elle ne peut apporter une idée précise et définitive sur les enchaînements qui les relient dans les matières protéiques. Une discussion, même simplifiée, des modes de liaison des amino-acides sort du cadre de ce travail. Rappelons que la théorie de l'enchaînement peptidique de FISCHER, après avoir contenté l'opinion pendant plusieurs années, n'est plus jugée satisfaisante.

L'opinion la plus répandue à l'heure actuelle consiste à admettre que les matières protéiques ne peuvent plus être considérées comme des édifices énormes, rigides, identiques aux polypeptides de FISCHER, mais comme des chapelets de petits édifices dont chacun renferme un nombre réduit

d'amino-acides, chapelets réunis entre eux par les valences secondaires.

Cette façon de voir expliquerait, par exemple, la petitesse des poids moléculaires obtenus avec quelques protéines par l'examen aux rayons X (1) et par des méthodes cryoscopiques ou ébullioscopiques (2). Les opinions des différents auteurs divergent lorsqu'il s'agit de donner une image du groupement des divers amino-acides ou de leurs résidus dans ces édifices de faible poids moléculaire.

Citons les théories de ABDERHALDEN de l'enchaînement dicetopipérazique, sur lequel FISCHER avait déjà attiré l'attention; celle de BERGMANN, sur les isodicétopipérazines; celle de KARRER, sur les oxazols; de TROENSEGAARD, sur les hydroxypyrrols; celle de P. BRIGL, sur les uréides.

On trouvera des renseignements complémentaires abondants et d'utiles indications bibliographiques dans les conférences de BLANCHETIÈRE (3) et de A. MOREL (4).

Peu d'auteurs ont pris la laine comme matière première d'une étude des protéines; il semble que seuls ABDERHALDEN et KOMM (5) l'aient fait. Ils ont pu isoler des anhydrides d'amino-acides des produits d'hydrolyse partielle de la laine, mais ils n'ont encore pu démontrer de façon indubitable leur existence primaire.

La laine n'est d'ailleurs pas une entité chimique constante, une protéine unique; les praticiens ont remarqué depuis longtemps que la laine cédait à l'eau chaude un produit dit « gélatine de laine », à la présence duquel ils

(1) BRILL. A., t. cccxxxiv, p. 204 (1923).

HERZOG et JANCKE. *Berichte*, t. LIH, p. 2162 (1920).

(2) HERZOG et KOBEL. T. cxxxiv, p. 296 (1924).

(3) BLANCHETIÈRE. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, t. VII, p. 218 (1925).

(4) A. MOREL. *Conférence A. F. A. S.*, Lyon, 27 juillet 1926.

(5) ABDERHALDEN et KOMM. *Zeit. f. Physio.*, t. cxxxv, p. 308 (1925).

rapportaient le pouvoir d'unisson des vieux bains de teinture (par analogie avec la teinture de la soie sur bain de savon de grès).

Ce produit soluble a été étudié notamment par GARDNER et CARTER (1), puis par HERZ et BARRACLOUGH (2). Leurs résultats ne sont pas très concordants; ces derniers chimistes ont examiné comparativement les propriétés de cette gélatine de laine et de la colle et montré que la réaction à l'acétate basique de plomb permettait de les distinguer facilement.

On a également remarqué, depuis fort longtemps, que les cellules épithéliales et les cellules fibreuses corticales présentent des résistances variables aux divers agents. Il était logique de rapporter ces différences à une différence de structure chimique.

TROTMAN (3) distingue deux protéines que, pour des raisons de simplicité, il désigne par A et B, constituant l'une les écailles, l'autre le cortex, se différenciant par leurs résistances respectives aux acides, aux alcalis, au chlore, et possédant des teneurs en soufre différentes.

Il y a une dizaine d'années, K. von ALLWORDEN (4) a montré qu'il devait exister entre les cellules centrales et les écailles épithéliales un corps dit *elasticum*. D'après LAGACHE (5), les cellules fibreuses, relativement peu résistantes aux acides, ont besoin, dans les opérations où en-

(1) GARDNER et CARTER. *J. Soc. Dy. Col.*, t. xiv, p. 167 (1878).

(2) HERZ et BARRACLOUGH. *J. Soc. Dy. Col.*, t. xxv, p. 274 (1909),
et t. xxvi, p. 28 (1910).

Voir aussi :

GELMO SUIDA. *Fârb. Zeitg.*, t. xvi, p. 295 (1905).

(3) TROTMAN. *J. of the Soc. Chem. Ind.*, p. 20 (1926).

(4) K. VON ALLWORDEN. *Zeit. f. ang. Chem.*, t. xxx, p. 77 (1916).

(5) LAGACHE. *Revue T. I. B. A.*, p. 697 (1925).

trent en ligne les acides, de la gaine protectrice d'élasticum.

L'eau de chlore (ALLWORDEN), de brome (HERBIG) (1) constituent d'excellents réactifs microchimiques de l'élasticum. Tant que la gaine d'élasticum est intacte entre les fibres corticales et les écailles épithéliales, la formation de chloro-albumine, qui gonfle vite et beaucoup, comme nous le montrerons plus loin, se traduit par l'apparition d'écroissances sphériques.

SPOTTEL (2) voit dans cette réaction un gonflement, un soulèvement et finalement une destruction des écailles.

Pour ALLWORDEN, la quantité d'élasticum dans une laine suffirait à déterminer la qualité de cette laine; la réaction précédente, d'une exécution facile, permet de suivre avec fruit diverses opérations au cours desquelles la laine est susceptible de subir des altérations notables (teintures en cuve chaude ou trop alcaline, foulage ou lavage trop énergique).

NAUMANN (3), puis KRAIS et WAENTIG (4) et récemment ENGELER (5) ont étudié cette réaction de très près; ils confirment les services que peut rendre la méthode dans quelques cas, mais démontrent clairement que l'opinion de K. von ALLWORDEN est trop absolue. Certaines laines d'excellente qualité ne donnent la réaction que par un traitement énergique et prolongé à l'eau de chlore. Cette réaction se produit avec une intensité variable suivant la portion du brin considéré; enfin, et surtout, on a constaté, dans de

(1) HERBIG. *Zeit. f. ang. Chem.*, p. 120 (1919).

(2) SPOTTEL. *Melliand Textilberichte*, t. VI, p. 605 (1925).

(3) NAUMANN. *Zeit. f. ang. Chem.*, t. XXX, p. 135, 297, 305 (1917).

(4) KRAIS et WAENTIG. *Zeit. f. ang. Chem.*, p. 65 (1920).

(5) ENGELER. *Thèse Zurich*, 1925, n° 412.

WAENTIG. *Melliand Textilberichte*, t. IV, p. 586 (1923).

nombreux cas pratiques, la disparition de la réaction de l'élasticum avant une attaque de la fibre.

ALLWORDEN a cherché à isoler cet elasticum : la protéine étant dissoute dans un alcali faible, il élimine l'elasticum par dialyse et le précipite par la phénylhydrazine ; le précipité a le point de fusion et des analogies avec la galactosazone, ce qui semble indiquer que ce produit est un hydrate de carbone. Cependant, en raison de sa sensibilité aux alcalis, de sa résistance aux acides, on est plutôt tenté de le ranger parmi les matières albuminoïdes.

Nous allons, maintenant, passer en revue rapide les divers travaux relatifs au soufre.

On est dans une ignorance presque totale des modes de liaison de cet élément dans les kératines ; en raison des grandes analogies que présentent entre eux les deux métalloïdes, soufre et oxygène, il y aurait lieu de prévoir l'existence de combinaisons semblables (1) ; l'expérience n'a pas encore pleinement confirmé cette hypothèse.

Le caractère le plus frappant du soufre dans les kératines, est sa labilité partielle. CHEVREUL (2) a montré que, par vingt-huit passages alternatifs dans de l'eau de chaux et dans de l'acide chlorhydrique dilué, on pouvait réduire considérablement la teneur en soufre, sans modifier la fibre, tout au moins jusqu'au onzième traitement. Il note aussi ce fait curieux que la laine renferme 1,78 % de soufre (dosé par l'acide nitrique), mais que cette teneur s'élève à 2,28 % si on traite préalablement la laine à l'alcool.

KNECHT et APPLEYARD (3), s'inspirant de l'expérience de

(1) BLANCHETIÈRE. *Loc.-cit.*

(2) CHEVREUL. *C. R.*, t. x, p. 631 (1840).

(3) KNECHT et APPLEYARD. Cf. *Encyclopédie Frémy*, « La Laine ».

CHEVREUL, trouvent qu'une laine renfermant initialement 2,36 % de soufre total, n'en contient plus que 0,7 % après traitement aux alcalis, c'est-à-dire que 70 % du soufre sont passés à l'état de sulfure.

PRUDHOMME (1) fait une remarque analogue et signale qu'après huit traitements à l'eau oxygénée alcaline et à la chaux, la laine ne réagit plus au nitroprussiate ni au plombite de sodium, bien qu'elle renferme encore du soufre.

FARRAR et KING (2) ont récemment répété l'expérience de CHEVREUL, mais n'ont obtenu qu'une diminution de la teneur en soufre, bien plus faible que celle signalée par ce savant (3,92 à 3,32 %). Par contre, suivant les deux auteurs anglais, l'action de l'ammoniaque sur la laine se traduit par une chute de la teneur en soufre de 3,92 à 2 % (dosages du soufre par le bioxyde de sodium dans un obus).

MEUNIER et LATREILLE (3) ont signalé que, par action du chlore sec sur de la laine sèche, on pouvait faire tomber la teneur en S d'une façon appréciable (3 % à 2 % dans une de leurs expériences).

Cette mobilité peut entraîner des accidents au cours des diverses opérations de la pratique, accidents sur lesquels CHEVREUL avait, dès 1840, attiré l'attention, et qui se produisent surtout dans les traitements effectués en milieu alcalin.

GOHRING (4) et HEERMANN (5) attribuent au soufre les

(1) PRUDHOMME. *R. g. m. c.*, t. II, p. 209 (1908).

(2) FARRAR et KING. *Textile Institute* (1926).

(3) MEUNIER et LATREILLE. *Chimie Industrie*, t. II, p. 636 (1923).

(4) GOHRING. *Färb. Zeitg.*, t. XIV, p. 53 (1903).

(5) HEERMANN. *Textilchemische Untersuchungen*, p. 293 (1923).

colorations noires des lamés d'argent et d'or faux; dans ces conditions, il se fait la réaction



De nombreuses méthodes, parmi celles proposées pour suivre l'altération des tissus de laine, reposent sur l'examen de la labilité du soufre. Citons : la méthode de BECKE (1) au chlorure stanneux, déjà mentionnée par CHEVREUL; la réaction de HÉPAR, par formation de sulfures sur des plaques de métaux blancs à sulfures colorés et la méthode aux métaux-ammonium, utilisée par ENGELER (2).

Les avis sont partagés en ce qui concerne la forme sous laquelle existe le soufre dans la laine. Pour quelques auteurs, il serait à l'état libre colloïdal, ce qui expliquerait le fait qu'on peut enlever du soufre sans modifier la fibre et qu'on peut déceler du soufre libre en épuisant des laines avec des solvants organiques.

HALLER (3), en examinant au microscope une laine traitée au plombite de sodium, constate que le dépôt de sulfure n'est pas homogène, ce qui indiquerait qu'au moins une partie du soufre existe sous forme élémentaire, granulaire, et semblerait confirmer l'opinion précédente.

Après que MORNER, EMBDEN (4), etc., eurent isolé de la cystine des produits d'hydrolyse de nombreuses protéines et montré que les alcalis en détachaient régulièrement 75 % du soufre, environ, on conclut que tout le soufre des kératines était sous forme de cet amino-acide, puisque ces kératines en perdaient elles-mêmes régulièrement 75 % dans les mêmes conditions. On employa même cette réac-

(1) BECKE. *Lehne's Färb. Zeitg.*, p. 45 (1912).

(2) ENGELER. *Loc.-cit.*

(3) HALLER. *Central. Blatt.*, p. 748-749 (1923).

(4) Cf. COHNHEIM. *Chemie der Eiweisskörper*, p. 37-81.

tion pour déterminer la proportion de cystine existant dans quelques protéines.

On ne tarda pas à s'apercevoir que cette conclusion était trop absolue. En effet, on n'a pas trouvé de cystine dans les produits d'hydrolyse de quelques protéines, qui renferment manifestement du soufre, comme la caséine. Dans l'hydrolyse des kératines, on constate un abondant dépôt de soufre. Enfin, on a pu isoler de nombreux corps sulfurés, tels que des sulfures organiques et des mercaptans dont la formation s'expliquerait assez difficilement à partir de la cystine (1).

PRUDHOMME (2) fait remarquer que tous les produits d'hydrolyse sont incolores, y compris la cystine et la cystéine; qu'ensuite ces deux produits ne cèdent leur soufre que par une action alcaline énergique et prolongée (3). Il n'hésite pas à attribuer au soufre libre la coloration jaune, naturelle, de la laine.

RAIKOW (4), en traitant la laine non blanchie par de l'acide phosphorique, obtint un dégagement de SO^2 . Comme les sulfates organiques et acides sulfoniques n'en dégagent pas dans ces conditions, il en conclut que le soufre existe partiellement sous forme de sulfite.

GRANDMOUGIN (5) confirma cette expérience dans le cas de la laine simplement lavée, mais montra que la laine blanchie au gaz sulfureux ne dégage pas ce gaz par $\text{PO}^4 \text{H}^3$.

(1) Cf. BLANCHETIÈRE. *Loc.-cit.*

(2) PRUDHOMME. *R. g. m. c.*, t. II, p. 209 (1898).

(3) SCHULZ et SUTER. *Zeit. für Physio. Chem.*, t. XX, p. 564 (1895), et t. XXV, p. 16 (1898).

(4) RAIKOW. *Chem. Zeitg.*, t. XXIX, p. 900 (1905), et t. XXXI, p. 539 (1907).

(5) GRANDMOUGIN. *Chem. Zeitg.*, t. XXXI, p. 174-189 (1907).

BAUDISCH (1) observa que la laine chlorée ne dégage également pas de SO^2 par traitement à l'acide phosphorique.

JOHNSON (2) admet aussi qu'une partie du soufre peut être liée à l'oxygène. L'existence de cette variété expliquerait l'existence d'un dépôt de soufre s'effectuant conformément à l'équation :



STRUNK et PRIESS (3) ont étudié quantitativement la réaction de RAIKOW et montré que les quantités de gaz sulfureux qui se formaient étaient tellement faibles qu'il n'y avait pas lieu de trop s'appesantir sur cette hypothèse.

Il est à peu près certain que c'est à la présence du soufre que la laine doit sa sensibilité aux alcalis et aux sulfures alcalins, propriété qui ne permet pas d'effectuer sur laine des teintures à la cuve, ou avec les colorants au soufre, sans faire appel à des « protecteurs » comme le formol (4), les tanins (5), les liqueurs résiduelles de cellulose sulfite (6), les phénols, naphthols et dérivés sulfurés, les solutions de matières protéiques ou d'hydrates de carbone (7) plus ou moins hydrolysées.

Le mécanisme de l'action spéciale des sulfures alcalins sur la laine n'est pas complètement élucidé : MERRILL (8) croit à une réaction entre la kératine et l'ion SH , qui

(1) BAUDISCH. *Chem. Zeitg.*, t. XXXII, p. 620 (1908).

(2) JOHNSON. *J. Biol. Chem.*, t. IX, p. 439 (1911).

(3) STRUNK et PRIESS. *Zeit. f. Physio. Chem.*, t. LXXVI, p. 136 (1912).

(4) *D. R. P.*, 144-485 et 146-845.

(5) *Collegium*, p. 59 (1923); *D. R. P.*, 357-381.

(6) *D. R. P.*, 1-419-497; Cf. ENGELER, *loc.-cit.*

(7) *D. R. P.*, 370-237, 113-025.

BERGMANN. *D. R. P.*, 417-707 (1923).

(8) MERRILL. *J. of Ind. Eng. Chem.*, t. XVI, p. 1144 (1924), et t. XVII, p. 36 (1925).

modifie la protéine de telle façon qu'elle est plus facilement attaquable par les alcalis. MADGE KAYE et Rob.-Henry MARRIOTT (1) concluent de leurs essais que l'épilage est fonction de la concentration en S". KUSTER (2) voit dans cette attaque une action des polysulfures (formés aux dépens des sulfures et de l'oxygène de l'air) qui détermine une coupure progressive de la kératine. Cette coupure, amorcée au complexe renfermant la cystine, se poursuit par hydrogénations et déshydrogénations successives.

BERGMANN (3) a montré récemment que, dans tous les cas, l'action destructrice des sulfures alcalins sur la cystine est très minime par rapport à la protéolyse, à moins qu'on ne fasse agir le sulfure dans des conditions particulièrement énergiques. D'après ce savant, on peut distinguer :

- 1° Une libération des liaisons spécifiques de la protéine ;
- 2° Une attaque des fragments ainsi isolés, particulièrement de la cystine. BERGMANN et ses élèves (STATHER, MIEKELEY, KANN, etc.) cherchent à justifier cette théorie en opérant sur des produits de constitutions bien connues. par exemple, des dicétopipérazines renfermant de la cystine.

La laine possède un caractère amphotère nettement

(1) MADGE KAYE et Rob.-Henry MARRIOTT. *I. S. L. T. C.*, t. IX, p. 59 (1925).

(2) KUSTER. *Z. f. anq. Chem.*, t. XXXVIII, p. 216 (1925).

(3) BERGMANN et STATHER. *Collegium*, p. 109 (1925).

Cf. BERGMANN et STATHER. *Collegium* 6, p. 249 (1926); *Zeit. f. Physio. Chem.*, t. CLII, p. 18 (1926).

Paul PULEWKA. *Zeit. f. Physio. Chem.*, t. CXXXVI, p. 130 (1925).

E.-Ageo WALLA et G. BORNATI, cité par *J. Soc. Dy. Col.*, p. 201 (1926).

accusé. Léo VIGNON (1) l'a montré le premier par la mesure des quantités de chaleur dégagées, lors de l'immersion de flottes de laine dans les acides et les alcalis.

Les acides dilués n'exercent pas une action bien apparente sur la laine, même à chaud ; toutefois, la fibre devient moins douce au toucher, son affinité tinctoriale est accrue. La laine retient énergiquement les acides ; ils ne sont éliminés complètement que par des lavages répétés et cela partiellement, semble-t-il, sous forme de sel ammoniacal.

Les alcalis sont retenus un peu moins solidement que les acides, mais leur action est sensible pour des dilutions bien inférieures, surtout à chaud. Ils attaquent la protéine et on peut reconnaître dans la solution la présence de sulfures et de produits biurétiques.

Les acides et les alcalis facilitent le feutrage de la laine ; ce phénomène, dont le mécanisme est encore discuté (théories de MONGE et Justin MUELLER), peut être paralysé au moyen d'un fixage ou d'un chlorage préalables de la laine.

Cette dernière opération, très délicate à réaliser du point de vue industriel, peut s'effectuer par voie humide au moyen de passages successifs de courte durée dans des bains d'hypochlorites et d'acide (2) (MERCER, KNECHT, MILNES, LODGE, TAYLOR, HIGGINS, SCHEURER, TROTMAN, etc.) ou, avec moins de chances d'accident, semble-t-il, par action du chlore gazeux sec sur la laine sèche, comme l'ont montré VIGNON et MOLLARD, KNECHT et surtout, récemment, MEUNIER et LATREILLE (*loc.-cit.*).

La laine chlorée est moins sensible au feutrage, elle est

(1) Léo VIGNON. *Extrait des rapports du Labor. d'études de la Soie*, vol. XIII (1906-1907).

(2) Cf. notamment TROTMAN. *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 15 juillet 1922 et 7 mai 1926, p. 111.

irrétrécissable, possède un brillant et un craquant soyeux ; son affinité tinctoriale est parfois tellement augmentée qu'elle permet d'obtenir des doubles teintes sur tissus laine et laine chlorée. Pour ADAMS (1), cette exaltation est purement illusoire, l'erreur provient de ce que l'éclat exceptionnel de la laine chlorée renforce considérablement l'éclat propre de la couleur ; cet auteur n'a pas pu constater de différence sensible entre les quantités de matières colorantes fixées par une laine ordinaire, d'une part, et par la même laine chlorée, d'autre part. Pour TROTMAN (*loc.-cit.*), l'exaltation d'affinité pour les matières colorantes indique que l'opération du chlorage a été défectueuse, car il a vu que l'intensité de la couleur était proportionnelle au nombre des fibres endommagées.

La laine chlorée se mouille avec grande facilité ; c'est pourquoi la plupart des mousselines de laine destinées à l'impression sont chlorées.

On a proposé de même toute une série de réactions ayant pour but de modifier l'affinité pour les matières colorantes ou l'état physique, en vue d'obtenir des effets particuliers (crêpage). Citons : l'acétylation (2), l'action des acides dilués, l'action des acides concentrés (contraire de la précédente) (3), le traitement aux alcalis, au sel d'étain, au chlorure de zinc, aux hydrosulfites (4), aux sulfoeyanures (5), bisulfites (6), chlorure de calcium, à

(1) ADAMS. *Journal of Physical Chemistry*, p. 85 (1923).

(2) GRANDMOUGIN. *Bull. Mulhouse*, t. LXIX, p. 227 (1899).

Cf. *Revue T. I. B. A.*, p. 419 du t. II, de 1924.

(3) B. F., 318741 ; *D. R. P.*, 142-115 ; 168026, 168113.

(4) POKORNY. *Bull. Mulhouse*, t. LXXVIII, p. 170 (1908).

(5) SIEFFERT. *Bull. Mulhouse*, t. LXIX, p. 86 (1899).

Cf. GRANDMOUGIN. *Bull. Mulhouse*, t. LXVIII, p. 349 (1898).

Cf. GRANDMOUGIN et SCHOEN. *Bull. Mulhouse*, t. LXIX, p. 901 (1899).

Cf. GRANDMOUGIN. *Zeit. f. Färb. Ind.*, p. 223 (1906).

(6) ELSAESSER. *D. R. P.*, 233210.

JAQUET. *Bull. Mulhouse*, t. LXIX, p. 95 (1899).

la résorcine, aux acides nitrique, tartrique, citrique, etc.

GRANDMOUGIN et la plupart des techniciens considèrent comme probable que l'action de ces réactifs entraîne une hydrolyse partielle de la kératine, hydrolyse qui libère des groupes « actifs », neutralisés ou à l'état latent, dans la substance non traitée.

SUIDA (1) voit dans l'hydrolyse un phénomène très progressif : d'abord, fixation des éléments de l'eau à l'endroit où va se faire la coupure, ouverture de cycles lactamiques, lactoniques, éventuellement de liaisons peptidiques, qui entraîne l'apparition de groupes actifs (NH^2 par exemple) augmentant la basicité de la fibre et son affinité pour les matières colorantes acides, par conséquent.

D'après SUIDA, l'eau bouillante suffit pour ouvrir le cycle lactonique dans lequel est engagé la tyrosine et permet ainsi une copulation plus rapide et plus intense avec les diazoïques.

L'hydrolyse partielle de la laine est un facteur essentiel dans les opérations de mordantage et de teinture ; c'est la raison pour laquelle les teintures et mordantages solides ne peuvent se réaliser qu'au bouillon (2).

On passe évidemment sans transition brusque de cette hydrolyse partielle (favorable à de nombreuses opérations industrielles) à une hydrolyse plus complète, préjudiciable ; c'est ce qui justifie l'intérêt d'un contrôle de fabrication, sur l'importance duquel nous avons déjà attiré l'attention au début du présent chapitre.

(1) Gelmo SUIDA. *Monatshefte*, t. xxvi, p. 855 (1905), et t. xxvii, p. 225 et 1193 (1906) ; *Zeit. f. ang. Chem.*, t. xxii, p. 213 (1909).

(2) Cf. GEAY. *Revue T. I. B. A.*, p. 1107 (t. II, de 1924).

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DE LA LUMIÈRE

Alors que la laine est sur le dos du mouton, lorsqu'elle « vit » encore, elle subit déjà l'action des agents atmosphériques et, en particulier, l'action de la lumière. On ne peut évidemment pas déduire d'expériences effectuées sur un poil mort, le mécanisme exact de l'action de la lumière sur un tissu en voie de prolifération. Cependant, nous verrons qu'il est possible d'admettre que quelques-unes de nos conclusions peuvent s'étendre, sans trop de difficultés, au poil vivant.

EXAMEN DES TRAVAUX PUBLIÉS.

Lorsqu'on parcourt la littérature relative à l'action de la lumière sur les protéines, on est frappé de l'analogie qui existe avec l'action de la chaleur (1) sur les protides desséchés ou en solution.

WOODMANSEY (2) a étudié comparativement l'action de la chaleur sèche et de la chaleur humide sur la laine.

HEERMANN (3) a observé qu'un tissu de laine exposé à

(1) Voir « Bibliographie » dans BLANCHETIÈRE (*loc.-cit.*).

(2) WOODMANSEY. *J. of Soc. Dyers and Col.*, t. xxxiv, n° 11, p. 227-232 (1918).

(3) HEERMANN. *Ch. Zeitg.*, t. xxxviii, p. 337 (1924).

la lumière solaire perd graduellement son toucher caractéristique et prend l'aspect élimé d'un vêtement longtemps porté. Avec la plupart des auteurs, il rapporte aux rayons de faible longueur d'onde du spectre solaire, c'est-à-dire aux radiations ultra-violettes, le principal de cette action. Un tissu exposé sous une plaque de verre ordinaire, qui arrête ces dernières radiations, ne subit que de faibles dommages.

L'action est évidemment d'autant plus accusée que la surface insolée est plus grande; les laines fines seront donc les laines les plus sensibles.

La laine insolée devient plus soluble dans les alcalis, même très dilués et très faibles, comme $\text{CO}^3 \text{Na}^2$; $\text{NH}^4 \text{OH}$.

BECKE (1) a proposé de suivre l'altération provoquée par l'insolation par dosage colorimétrique des produits biurétiques (1 *bis*) passant en solution légèrement alcaline. SAUER (2), de son côté, emploie la détermination de l'azote passant en solution dans une liqueur alcaline d'eau oxygénée dans des conditions bien déterminées.

WOODMANSEY (*loc.-cit.*) signale que la laine devient plus soluble dans l'eau distillée. Von BERGEN (3) utilise cette propriété pour la mesure de son « *chiffre de solubilité* » ; il désigne ainsi le pourcentage de la laine qui passe en solution dans cinquante fois son poids d'eau distillée, chauffée deux heures au bain-marie, à une température voisine de 95°. Par emploi de l'eau distillée, il exclut la

(1) BECKE, *Lehnes Färb. Zeitg.*, fasc. 3, p. 45 (1912).

(1^{bis}) Voir GELMO-SUIDA. Thèse ENGELER, p. 17, et KERTESZ, *Färb. Zeitg.*, fasc. 12 (1919).

(2) SAUER, *Z. f. angew. Chem.*, p. 424 (1916).

(3) W. VON BERGEN. *Mell. Textilb.*, p. 77-123 (1923), et *Mell. Textilb.* (octobre 1925).

Voir aussi :

ENTAT. *Bull. Soc. Encouragement*, p. 167 (1920).

possibilité des réactions secondaires, dues à l'alcali, qui peuvent se produire dans les méthodes précédentes.

L'insolation fait disparaître l'*elasticum* d'ALLWORDEN, comme WANTIG l'a montré.

Léo VIGNON (1), s'appuyant sur des mesures de résistance à la rupture, conclut que, par insolation, les fibres végétales perdaient plus vite leur résistance que les fibres animales, peut-être, parce que l'hydrolyse est plus facile sur les premières; mais les fibres animales subissent néanmoins une altération marquée, un abaissement considérable de leurs qualités physiques, ainsi qu'il ressort des expériences de nombreux savants, particulièrement WANTIG (2), KAPFF (3), KERTESZ (4), W. BERGEN et ENGELER (5).

KERTESZ signale que les laines chromées sont plus résistantes que les laines non traitées; qu'en général, une laine teinte résiste mieux qu'une laine non teinte et qu'une laine naturellement colorée subit des dommages moins prononcés qu'une laine blanche.

Il y a là, vraisemblablement, un phénomène de protection (6). Les matières colorantes naturelles (pigments) ou artificielles, agissent à la façon des antioxygènes de SEYEWETZ et SISLEY, des polyphénols de GILLET et GIOR, antioxygènes dont l'emploi et la théorie ont été magistralement étendus, dans ces dernières années, par les recherches de MOUREU et DUFRAISSE.

(1) Léo VIGNON. *C. R.*, t. CLXX, p. 1322 (1920).

(2) WANTIG. *Melliand Textilberichte*, p. 586 (1923).

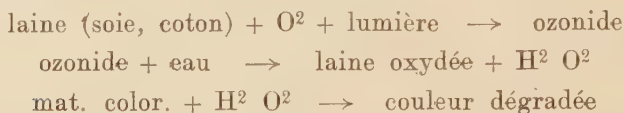
(3) KAPFF, *Färb. Zeitg.*, p. 273 (1919); *Textilb.*, t. IV, n° 4, p. 181-188 (1923).

(4) KERTESZ, *Z. ang. Chem.*, p. 168 (1919); *Färb. Zeitg.*, I (1920).

(5) W. BERGEN-ENGELER. *Thèse de A. ENGELER*, Zurich, 1925, n° 412, p. 49, note 1.

(6) *Action protectrice du Suint*, WANTIG, *C. R.*, 285 (1921).

GILLET (1) représente le processus d'altération des laines teintes, à l'aide du schéma suivant :



La lumière étant sans action dans le vide sec, l'eau joue donc un rôle prépondérant.

Dans tous ses états, la laine est sensible à la lumière. Les accidents de teinture, provoqués sur des tissus ayant subi cette action auparavant, sont bien connus des praticiens (2). C'est ainsi que les teinturiers français disent que l'étoffe a reçu une « frappure d'air ». Les teinturiers allemands parlent des propriétés tinctoriales particulières de la laine dégradée, passée (Verchossener Wolle) : tous savent les difficultés qu'il y a à unir des nuances sur de tels tissus, difficultés qu'ils sont obligés de tourner par des traitements préliminaires à la teinture (chlorage, par exemple).

La laine est, cependant, plus particulièrement sensible à la lumière lorsqu'elle a été préparée en acide, comme le cas se présente, notamment, lors de l'opération industrielle du carbonisage (3), (4).

WOODMANSEY (5) prétend que les colorants acides tirent plus sur laine insolée que sur laine non insolée et inversement pour les colorants basiques. W. von BERGEN (6) n'est pas de cet avis.

(1) GILLET. Voir p. ex. *T. I. B. A.*, t. II, p. 477 (1923).

(2) LOEBNER. Cité par W. BERGEN et LAGACHE (3), *Mell. Textilb.* (octobre 1925).

(3) LAGACHE. *T. I. B. A.*, t. II, p. 911 (1925).

(4) GEAY. *T. I. B. A.*, t. I, p. 271 (1926).

(5) et (6) *Loc.-cit.*

WAGNER (1) dit que les laines insolées possèdent, après teinture en bain salin neutre, un toucher rugueux comme si elles avaient été traitées par de la soude; ce qui prouve que leur surface a été transformée en une substance soluble. Ce phénomène est plus net avec une matière colorante renfermant des traces d'alcalis et n'apparaît pas par teinture en bain acide, l'acide agissant comme coagulant et empêchant ainsi la solubilisation de la laine amorcée par la lumière. Nous avons observé ce toucher rugueux particulièrement dans la teinture avec des colorants de cuve, c'est-à-dire en milieu légèrement alcalin; mais nous avons constaté également que, contrairement à l'avis de la plupart des auteurs, les portions insolées ne se teignent pas toujours en nuances plus foncées. Ce fait est d'accord avec les observations de V. BERGEN; nous verrons toutefois qu'à ce sujet nos conclusions ne sont pas conformes à celles de ce chimiste.

Von BERGEN attribue au fait que les pointes de laine reçoivent plus de lumière que le corps de la fibre, les différences d'affinité tinctoriale existant entre ces deux parties.

Cette cause est certaine, mais non seule responsable et nous pensons que l'âge de la fibre de laine influe sur ses propriétés chimiques et physiques, donc sur son affinité tinctoriale, comme l'âge d'une cellulose, par exemple, en conditionne les propriétés (SCHWALBE).

Cette manière de voir pourrait gagner en vraisemblance, si on rappelle que, dans les conceptions modernes sur les protides et les hydrates de carbone, on envisage une structure analogue pour ces deux classes de produits (2). En

(1) WAGNER. *Färb. Zeitg.*, t. xxxi, p. 52-53 (1920); *C. B.*, t. II, p. 673 (1920).

(2) BERGMANN. *Über den Hochmolekular Zustand von Kohlenhydrate und Proteine*; *Zeit. f. angew. Chemie*, p. 1141 (10 décembre 1925).

fait, on aurait des juxtapositions d'anhydrides de sucres, d'un côté, d'amino-acides, de l'autre; les liens entre deux moellons consécutifs étant constitués par des valences secondaires.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES.

Au cours de nos essais, nous avons tour à tour utilisé de la serge de laine d'excellente qualité, des molletons, des filés de laine, des peignés de filature et, particulièrement, dans les expériences délicates, de la laine mère prélevée par nous sur le dos d'un mouton, purifiée par des épuisements poussés successivement à l'eau distillée et aux solvants neutres (éther, alcool, benzine, acétone), de façon à éviter les modifications qui risqueraient d'avoir été amenées par les traitements industriels. La laine ainsi purifiée, débarrassée à la main des impuretés retenues mécaniquement, telles que pailles, balles de céréales, chardons, sable, fut séchée à l'air, l'expérience ayant montré qu'une dessiccation à l'étuve modifiait déjà la fibre d'une façon appréciable.

APPAREILS.

Pour obtenir plus de régularité au point de vue de l'évaluation des temps d'insolation, ainsi que pour avoir des effets plus sensibles en un temps réduit et en toutes saisons, nous nous sommes adressés à une lampe à vapeur de mercure (type BERLEMONT).

Ce choix est critiquable, comme l'ont fait remarquer de nombreux auteurs, les résultats ne pouvant être semblables à ceux obtenus avec le soleil, puisque les deux rayonnements n'ont pas une composition identique.

Mais, si l'on se rappelle que ce sont les rayons de faible longueur d'onde qui ont l'action la plus accusée, nous serons autorisés à maintenir notre choix, en raison des avantages cités ci-dessus.

Les radiations émises par ces lampes à vapeur de mercure comprennent : un immense spectre infra-rouge, quelques raies jaunes, vertes, violettes, et un spectre ultra-violet très riche (1).

Le rendement lumineux et le rendement en ultra-violet surtout sont assez bons.

Nous avons éliminé l'effet calorifique trop puissant des rayons infra-rouges en disposant les échantillons assez loin de la source, l'air étant absorbant pour les radiations de grande longueur d'onde.

Nous avons également éliminé, en majeure partie, l'action de l'ozone (2) (fabriqué en grande quantité aux dépens de l'oxygène atmosphérique par les rayons de 2.500 à 3.000 Å.) au moyen d'une ventilation convenable.

Les échantillons étaient disposés, soit simplement sur une planchette placée sous la lampe, soit dans des tubes de verre ou de quartz.

Dans tous les cas, les essais ont été faits comparativement, c'est-à-dire qu'une portion seulement de la laine était insolée, l'autre étant soustraite à l'action de la

(1) Voir :

H. OLLIVIER. *Cours de Physique générale*, t. II, p. 282 (1924).

(2) TROTMAN et LANGSDALE. *J. S. C. I.*, « Action de l'ozone sur la laine », p. 13 (1923).

lumière au moyen de caches en papier noir épais, convenablement disposés.

Nous examinerons tour à tour les modifications physiques, puis chimiques, d'une laine non teinte soumise à l'action des rayons ultra-violets émis par la lampe BERLE-MONT à ampoule de quartz.

MODIFICATIONS PHYSIQUES.

La laine naturellement colorée (pigment brun-noir, par exemple) se décolore en grande partie. La laine presque blanche, qui est la variété la plus courante, blanchit aussi légèrement; elle prend ensuite un ton crème qui croît graduellement et passe au jaune, comme une laine fortement chauffée, bien que sa température n'excède pas 25 à 30°.

Après une insolation prolongée, le toucher souple et moelleux disparaît, la fibre devient rêche, se casse facilement et se pulvérise même par simple friction entre les doigts.

L'échantillon acquiert une odeur désagréable rappelant celle de plumes brûlées; odeur qu'il communique à son eau d'épuisement, indice de la formation de produits solubles.

La belle fluorescence blanc-violacée, assez intense, de la laine examinée à la lumière de WOOD (lumière ultra-violette filtrée sur un verre à l'oxyde de nickel) décroît régulièrement et fait place à une fluorescence terne, jaunâtre.

Il est curieux de noter ici qu'avec la soie naturelle on assiste à un phénomène inverse; les bandes insolées d'une fine mousseline de soie étant beaucoup plus fluorescentes que les portions non insolées.

Il y a disparition de la double réfraction de la fibre de

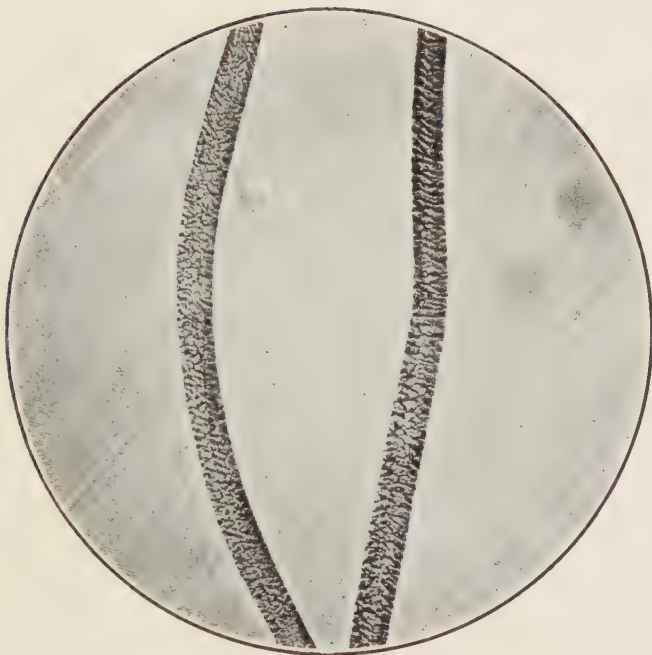


FIGURE 1.

A gauche: laine initiale.
A droite: laine insolée.

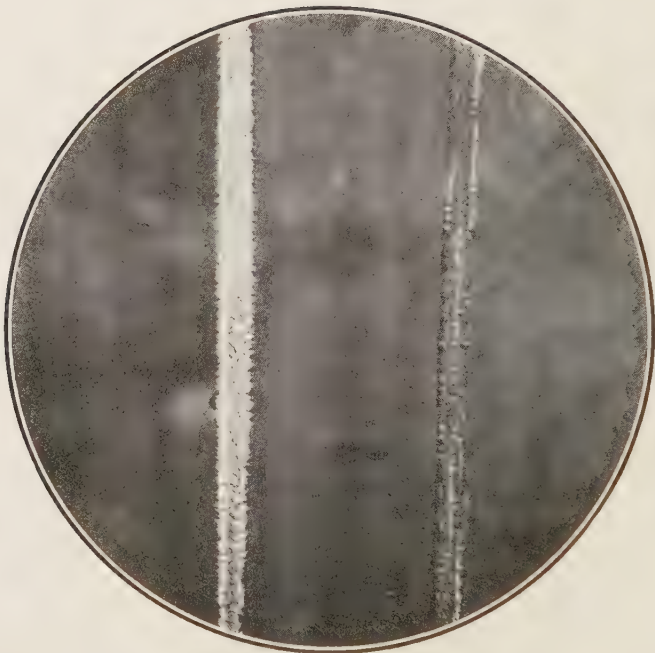


FIGURE 2.

Nicols croisés.

A gauche: laine initiale.

A droite: laine insolée.



FIGURE 3.



FIGURE 4.
Pointe de laine.

laine, comme on peut s'en assurer avec un microscope polarisant en nicols croisés.

Les photographies ci-contre font ressortir les modifications microscopiques et dispensent de commentaires (fig. 1 et 2).

L'abaissement de la tension superficielle de contact avec l'eau est considérable; il entraîne une grande facilité de mouillage de la laine insolée, presque égale à celle de la laine chlorée, et une modification du gonflement de la fibre (voir chapitre spécial du gonflement).

Nous avons déjà fait cette observation au cours de teintures de tissus très bourrus, avec des colorants de cuve; nous avons remarqué que, sur la face insolée, les poils se tassaient sur eux-mêmes pour donner des sortes de grains.

On peut répéter simplement cette expérience de la façon suivante : on place une longueur de fibre de 1 centimètre environ, préalablement partiellement insolée, sur un verre de montre, on fait tomber sur ce poil une ou deux gouttes de soude N/50; aussitôt, on assiste à une série de mouvements brusques, de contorsions du poil, dont la durée varie avec la grosseur de la fibre et la concentration de liqueur employée.

On peut expliquer ces mouvements par les différences de vitesses de gonflement et de gonflement final existant entre les portions insolées et les portions non insolées.

Une portion insolée gonfle immédiatement beaucoup : c'est-à-dire que sa section augmente et sa longueur diminue.

Si nous avons côte à côte, sur une même fibre, une face insolée et une face non insolée, puisque la première se raccourcit, la deuxième, qui est solidaire de la première, devra se cintrer.

Lorsque la fibre de laine n'est insolée que sur une face,

tous les cintres se font dans le même sens (portion insolée à l'intérieur); le poil se présente alors sous forme de tire-bouchon, de crosse d'évêque, de spirale très tassée sur elle-même.

On trouvera, sur la photographie ci-contre, un exemple des images curieuses ainsi obtenues (fig. 3).

Lorsque l'insolation est régulière, c'est-à-dire lorsque la fibre a reçu une quantité égale de lumière sur toutes ses faces, on ne doit rien avoir théoriquement, par raison de symétrie; c'est ce que l'on constate pratiquement avec des poils de laine qui ont été maintes fois retournés au cours de leur exposition.

Nous montrerons plus loin que l'insolation, prolongée, ne déplace pas le point isoélectrique de la laine.

En résumé, la lumière agit comme les radiations calorifiques pour modifier la viscosité du gel, c'est-à-dire abaisser sa résistance mécanique, diminuer sa tension superficielle de contact avec l'eau, augmenter le gonflement et la plasticité de la fibre mouillée.

MODIFICATIONS CHIMIQUES.

Dans notre étude des modifications chimiques de la laine durant l'exposition à la lumière, nous sommes partis des expériences simples suivantes :

1° En plongeant quelques minutes un échantillon de tissu de laine bien neutre, dont une portion seulement a été insolée, dans une solution froide de quinone à 2 °/°° dans l'eau distillée, on voit que les portions non insolées se colorent en brun-violet et les portions insolées, plus rapidement, en jaune chamois.

L'expérience peut être effectuée dans la vapeur de quinone.

2° Si on répète la même expérience avec un filé ou

un tissu de laine blanchie au soufre, non neutralisé, on constate également que la quinone monte rapidement en jaune chamois. Il y avait donc là une indication sur la présence possible de l'acide sulfureux dans la laine insolée, comme dans la laine blanchie au soufre.

Il semblerait que, conformément aux idées classiques, le gaz sulfureux ne puisse subsister longtemps sur la laine, la présence simultanée de l'oxygène atmosphérique et de l'eau hygroscopique renfermée naturellement dans la fibre devant entraîner une oxydation en acide sulfurique (comme l'a montré DUMAS sur les toiles d'établissements de bains sulfureux) d'autant plus rapide qu'ici la surface réactionnelle est considérable.

Il n'en est rien : PATERSON (1) a montré que le gaz sulfureux est retenu très énergiquement par la fibre, qu'un séchage énergétique à 70-100° ne l'enlève pas et qu'il a pu en retrouver dans des bobines au bout de douze ans.

Y aurait-il une combinaison chimique dans le genre de celle signalée par REYCHLER (2) (0,88 mol. de SO^2 par kilog. de laine), dont l'existence semble confirmée par les récents travaux de RAYNES (3) ?

Nous avons pu déceler de petites quantités de gaz sulfureux dans une serge et divers filés de laine blanchis au soufre et qui étaient au laboratoire depuis fort longtemps.

Nous avons utilisé, pour suivre les modifications subies par la laine sous l'action des rayons ultra-violet, cinq séries de réactions ou d'observations :

1° Réaction à la quinone;

(1) PATERSON. *J. Soc. Dy. Col.*, p. 112 (1909), cité dans Miss Cook, *Text. Institute*, p. 371, I (1926).

(2) REYCHLER. *J. Chim. Phys.*, t. VIII, p. 3 (1910).

(3) RAYNES. *Text. Inst.*, p. 579, 1 (août 1926).

- 2° Réaction à l'alloxane et à la ninhydrine;
- 3° Réaction picrique d'ABDERHALDEN;
- 4° Réaction au nitro-prussiate;
- 5° L'augmentation de l'acidité de la fibre;
- 6° La variation du pouvoir tinctorial.

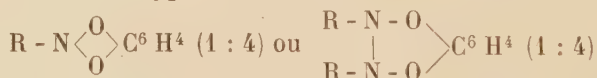
1° RÉACTION A LA QUINONE.

L'action des quinones sur les amines a été assez étudiée après les travaux de HOFFMANN (1) sur la dianilinoquinone.

VILLE, ASTRE, STEVIGNON (2) ont expérimenté les acides aminés et montré que, suivant les conditions et le milieu réactionnel (alcool, acide acétique), on aboutissait, soit à une monoanilinoquinone, soit à une dianilinoquinone, soit enfin à une dianilinoquinone-monoanilinoquinone.

MM. MEUNIER et SEYEWETZ (3) ont, les premiers, reconnu la présence d'hydroquinone dans les bains de quinone dans lesquels sont immergées des peaux ou des feuilles de gélatine, indice d'une oxydation du protide.

Admettant pour la matière albuminoïde la formule simplifiée $R-NH^2$, ils concluent à la formation des corps colorés en brun des types :



Ces essais leur ont permis de donner une théorie satisfaisante du tannage végétal; on sait également que la quinone peut être considérée comme le premier tanin synthétique et le meilleur, seul son prix encore élevé s'opposant à un emploi plus général.

(1) HOFFMANN. *Jahresberichte*, p. 415 (1863).

(2) VILLE, ASTRE, STEVIGNON, *C. R.*, t. cxx, p. 684-878; *B. Soc. Chim.*, t. xiii, p. 746 (1895), et t. xv, p. 1029.

(3) MEUNIER et SEYEWETZ. *Collegium*, p. 195-202 (1908); *B. F.*, p. 385057 (février 1907).

Toutes les quinones, indistinctement, ne donnent pas des combinaisons de ce genre; il faut des quinones renfermant le groupe $\text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}$.

SUIDA (1) l'a vérifié pour les fibres animales, SUCHANEK (2) avec les acides méta et paraminobenzoïques.

Ces résultats sont en accord avec la théorie de POSNER (3) sur les produits d'addition de la quinone, théorie qui repose elle-même sur la formule de la quinone de THIELE (4) aux valences partielles.

La réaction quinone-amines s'effectue avec une vitesse très variable suivant la nature du milieu et la force de la base aminée, elle procède d'autant plus lentement que la base est plus faible, ce qui explique pourquoi, toutes choses égales d'ailleurs, la soie se colore beaucoup moins vite que la laine.

La réaction du milieu influe aussi sur la coloration et sur la vitesse de formation.

En règle générale, on peut dire que la coloration est d'autant plus foncée et apparaît d'autant plus rapidement que le PH de la liqueur est plus élevé. On peut se servir de ces remarques pour se faire une idée approximative de l'acidité d'un tissu de laine blanche.

La réaction est très rapide en solution alcoolique. Les colorations obtenues sont solides au lavage à l'eau, mais

(1) SUIDA. *Zeit. f. Physio.*, t. LXXXV, p. 308 (1913); *A.*, t. ccccxvi, p. 113-63, 164-81, 181-88 (1918).

(2) SUCHANEK. *J. prak. Chem.*, t. LXXXX, p. 467 (1914).

(3) POSNER. *Ann. der Chem.*, t. cccxxxvi, p. 106.

(4) THIELE. *Ann. der Chem.*, t. ccxvi, p. 132.

Voir aussi :

FISCHER-SCHRADER. *B.* 43, p. 525 (1910).

SIEGMUND. *J. prak. Chém.*, t. LXXXII, p. 409 (1910).

TRAUBE. *B.* 44, t. III, p. 3145 (1911).

A. THOMAS et M. KELLY. *J. S. L. T. C.*, t. VIII, p. 308 (1925).

BLANCHETIÈRE. *Loc.-cit.*

virent aux alcalis et disparaissent graduellement par insolation.

Par action prolongée de la quinone, on peut communiquer à la laine et à la soie une couleur brun foncé.

L'eau est nécessaire pour que la réaction se produise. Si, en effet, on fait passer des vapeurs sèches de parabenzoquinone pure sur de la laine séchée à l'absolu, on ne perçoit pas trace de coloration; on peut supposer que le chauffage a amené une cyclisation par anhydrification interne, donc une disparition des NH^2 , groupes basiques forts donnant rapidement la coloration.

Dès qu'on introduit de l'eau sous une forme quelconque dans l'appareil, par exemple, entrée d'air humide, on voit apparaître la coloration rose violacée. On peut dire qu'il y a réouverture du cycle précédemment fermé et réapparition des groupes aminés actifs.

Etude quantitative de la fixation de la quinone avec le temps.

Nous avons utilisé la facilité de dosage de la quinone et de l'hydroquinone pour étudier comparativement la fixation de la quinone par la fibre et la formation de l'hydroquinone dans le bain (1).

Un témoin sans laine, préparé en même temps, dans les mêmes conditions, nous permettait de faire les corrections utiles pour tenir compte de l'évolution de la solution de quinone (2).

Une quantité constante (1 gramme) d'une laine d'une

(1) Sur dosage des quinones, voir les traités de WEYL et de MEYER, aussi méthode récente de RZYMKOWSKI, *Zeit. f. Electro.*, t. XXXI, p. 371 (1925).

(2) MEUNIER et QUÉROIX, *J. S. L. T. C.*, t. IX, p. 26 (1925).

humidité connue (11,5 %) est mise dans une série de poudriers émeri avec 50 cmc. d'une solution de quinone à 3 ‰ environ, préparée par dissolution de parabenzoquinone dans l'eau distillée aussi pure que possible.

Le titre de cette solution de quinone est déterminé exactement immédiatement avant expérience.

Les essais sont disposés à l'obscurité de façon à éviter une évolution trop rapide des solutions de quinone à la lumière, et agités de temps à autre.

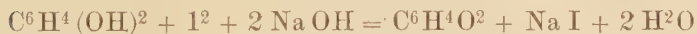
Les bains résiduaire sont ensuite analysés à intervalles de temps déterminés de la façon suivante :

a) Dosage de la quinone. — 10 à 20 cmc. du bain sont dilués à 50 cmc. avec de l'eau distillée, additionnée de 5 cmc. d'acide chlorhydrique concentré exempt de chlore et de 1 cmc. d'iodure de potassium à 10 %; on dose l'iode libéré par la réaction :



au moyen de l'hyposulfite N/50, en n'ajoutant l'empois indicateur que tout à fait vers la fin du virage, au moment où la liqueur est à peine jaune.

b) Dosage de l'hydroquinonè. — 10 à 20 cmc. de la liqueur à l'étude sont dilués à 50 cmc. avec de l'eau distillée, on ajoute 5 cmc. d'une solution saturée de bicarbonate de soude, on agite, on laisse en repos deux minutes, puis titre par l'iode N/50 avec l'empois d'amidon comme indicateur, de façon à réaliser la réaction :



Nous avons résumé les résultats sous forme de courbes, en portant en abscisses le temps de contact compté en minutes ou en heures, suivant le cas, et en ordonnées le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite ou d'iode N/50 pour 20 cmc. du bain résiduaire (fig. 5).

Il semble résulter de nos essais que le rapport de la quinone mise en jeu, à l'hydroquinone formée, est sensiblement égal à 2, du moins dans les premières heures; c'est-à-dire que l'on doit avoir une réaction du type :

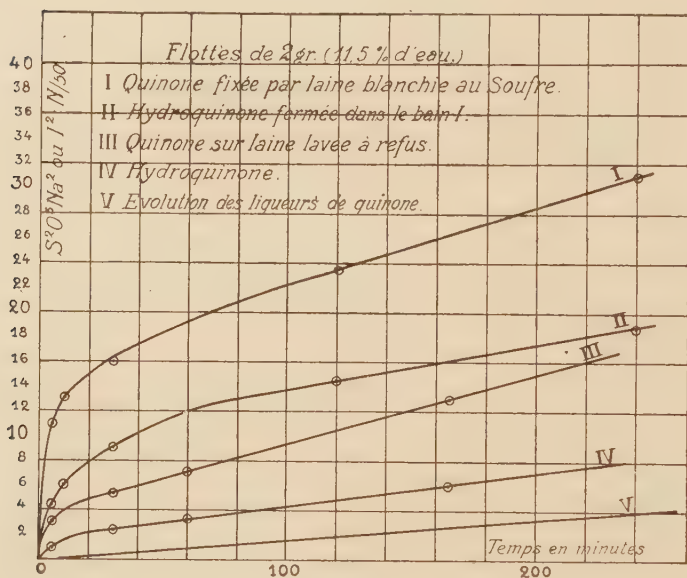


FIGURE 5.

Cas des laines blanchies au soufre. — Dosage du gaz sulfureux.

Comme il y avait lieu de s'y attendre, les deux courbes se relèvent considérablement si on opère avec des laines blanchies au soufre et imparfaitement lavées, car le gaz sulfureux réduit une portion de la quinone en même temps que la laine réagit sur une autre portion (voir fig. 5).

Il y a là un moyen simple et suffisamment précis pour

déterminer la teneur en gaz sulfureux de cette fibre. Il suffit de doser la quinone fixée par la laine à étudier au bout de deux heures et de déterminer, en second lieu, la quinone fixée par la même laine, au bout du même temps, après lavage complet à l'eau distillée, pour avoir, par différence, la quinone réduite par le gaz sulfureux.

On peut, d'ailleurs, procéder encore plus simplement, sans avoir besoin de recourir à un lavage long et qui risque d'amener des modifications gênantes.

Dans ce but, on prendra plusieurs fois 1 gramme de laine que l'on mettra dans des solutions de concentrations croissantes et connues de benzoparaquinone dans l'eau distillée.

Les essais seront ensuite disposés à l'obscurité et agités par intervalles.

On laissera en contact douze heures, par exemple, puis on sortira les échantillons.

Tant que la quinone n'a pas oxydé tout le gaz sulfureux que peut contenir l'éprouvette de laine, il n'y a pas oxydation de la protéine, c'est-à-dire pas de coloration.

Il suffira de noter le premier échantillon coloré et de faire les calculs de la teneur en gaz sulfureux en se servant de la concentration initiale en quinone du bain correspondant.

Le gaz sulfureux de la fibre est transformé en acide sulfurique par la quinone et, dans les solutions sulfuriques, la quinone monte en jaune chamois. Les laines blanchies au soufre tirent donc en jaune chamois dans les solutions de quinone.

Sensibilité de la réaction à la quinone.

La réaction à la quinone est d'une très grande sensibilité; on peut la reproduire, avec des intensités diverses,

sur un tissu partiellement exposé, sous quartz, sous verre, dans le vide, dans les gaz inertes (hydrogène, azote, gaz carbonique), ce qui semble indiquer que, soit l'oxygène énergiquement retenu par la fibre et dont il est difficile de la priver complètement, soit surtout l'oxygène protéique interviennent.

Ces faits présentent une certaine analogie avec les observations faites par Hugo KAUFMANN (1) dans le cas du coton. Ce chimiste a démontré, en effet, que l'insolation de ce textile amenait la formation d'une « photocellulose » ayant les propriétés d'une oxycellulose, mais la structure d'une cellulose, que l'on opère dans le vide ou les gaz inertes.

Dans tous les cas où l'on opère avec des laines sèches, n'ayant que leur eau hygroscopique, les bandes insolées se colorent beaucoup plus vite en chamois que le reste en rose violet; mais lorsque les laines sont soumises à l'insolation très humides, c'est quelquefois l'inverse qui se produit. On peut expliquer ce fait en remarquant que, dans de telles conditions, le gaz sulfureux préalablement formé se transforme plus rapidement en acide sulfurique dont la présence ralentit la vitesse de fixation de la quinone.

Mise en évidence du pouvoir réducteur de la laine insolée à l'aide de la réaction à la quinone.

Nous avons ensuite étudié comparativement la fixation de quinone et la formation d'hydroquinone qui en est la conséquence, d'une part, avec une laine fine neutre, d'au-

(1) Hugo KAUFMANN. *Melliand Textilberichte*, p. 617 (juillet 1926).
Voir dans le même sens:

H.-L. STEDMAN et L.-B. MENDEL. *Am. J. Physio.*, p. 77-199 (1926); *Abstracts of the Chem. Soc.*, p. 966 (1926).

tre part, avec la même laine ayant subi une insolation de vingt-cinq heures sur chacune de ses faces.

La technique suivie fut identique à celle précédemment décrite, les résultats sont consignés dans les courbes ci-dessous, d'où il ressort nettement que la fixation de la quinone et la formation d'hydroquinone ont considérablement augmenté après insolation (fig. 6).

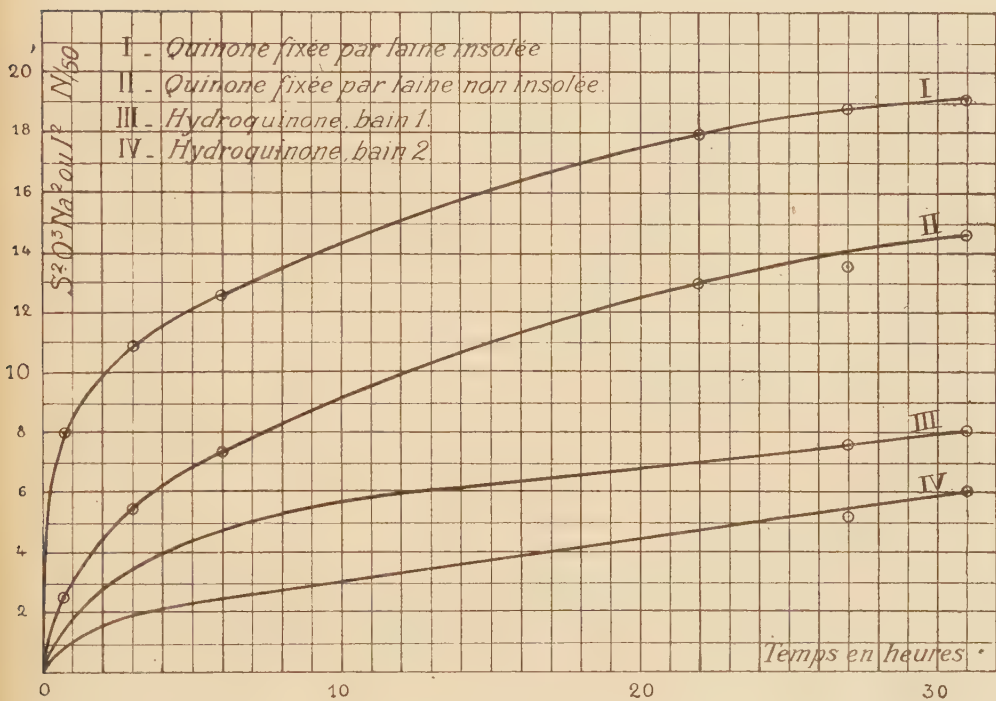


FIGURE 6.

On peut traduire ce fait en disant que l'insolation développe le pouvoir réducteur de la laine. On sait, d'ailleurs, que la réactivité au nitroprussiate et l'apparition du pouvoir réducteur se juxtaposent souvent dans les dénaturations de protéines.

Il serait imprudent d'attribuer uniquement à la présence de gaz sulfureux, formé par insolation, la différence observée dans les fixations de quinone, avant et après insolation, car des mesures directes d'azote aminé, effectuées sur une même laine, nous ont montré (voir chapitre spécial) que l'insolation entraînait une hydrolyse de la matière protéique, le taux de l'azote aminé étant notablement plus élevé après qu'avant.

Or, plus il y a de groupes aminés, plus la laine fixe de quinone.

Fixation de la quinone par la laine désaminée.

Les groupements NH^2 aminés primaires ne sont pas indispensables pour que cette fixation ait lieu. Ce qui démontre que la réaction à la quinone ne peut être invoquée comme constituant une preuve irréfutable de la présence de tels groupes NH^2 primaires dans une protéine.

En effet, après avoir désaminé de la laine par action de l'acide nitreux, bien éliminé l'acide nitreux en excès par des lavages très poussés à l'eau distillée, nous avons étudié la fixation de quinone par une telle laine dépourvue de groupes aminés primaires, comparativement avec la même laine avant le traitement à l'acide nitreux.

Les résultats sont traduits par les courbes ci-contre qui montrent clairement que, si la laine désaminée fixe moins de quinone que la laine ordinaire, elle en fixe cependant encore des quantités notables (fig. 7).

A.-W. THOMAS et S.-B. FOSTER (1), dans une étude récente du tannage à la quinone du collagène désaminé, trouvent également une différence sensible dans les fixa-

(1) A.-W. THOMAS et S.-B. FOSTER, *J. Am. Chem. Soc.*, t. **xxxxviii**, p. 489 (1925).

tions de quinone par le collagène et le collagène désaminé.

Il faut ajouter qu'il convient d'accueillir les résultats obtenus avec la laine désaminée avec la plus grande cir-

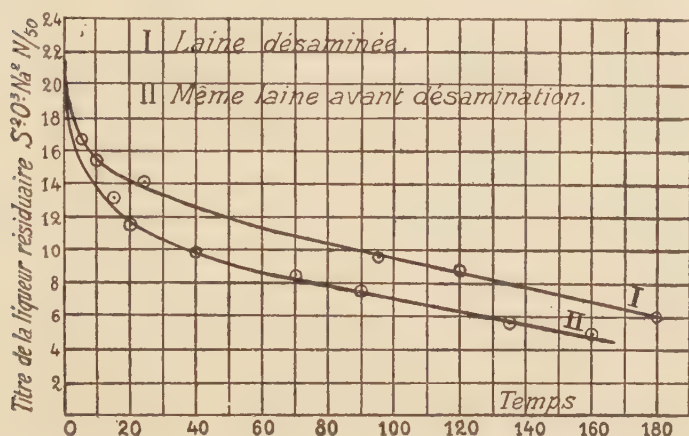


FIGURE 7.

conspection, l'action de l'acide nitreux sur ce protide ne se bornant pas au remplacement pur et simple des NH² par le groupement oxhydryle neutre.

Applications de la quinone.

Le quinonage de la laine, breveté par MEUNIER en 1908, a reçu d'intéressantes applications, notamment pour les laines de bonneterie et les feutres de papeterie.

L'industrie tinctoriale peut également mettre à profit l'effet de mordant apporté par la quinone pour renforcer quelques teintures et réaliser une économie appréciable de colorants, dans quelques cas (1).

On pourrait craindre que les teintures ainsi exécutées sur fond de laine quinonée ne présentent qu'une médiocre

(1) MERCIER. T. I. B. A., t. I, p. 185 (1923).

solidité à la lumière, attendu que la couleur violet-brun, conférée par la quinone à la laine, ne présente aucune stabilité à la lumière.

Il n'en est rien, comme nous nous en sommes assurés, et l'on doit supposer qu'il y a une réaction entre la combinaison formée par la laine quinonée et la matière colorante au moment de la teinture.

Mais, à vrai dire, le terme de mordant semble excessif, car nous n'avons pas pu constater expérimentalement que les colorants tiraient plus vite ou plus complètement sur laine quinonée.

Un quinonage de la laine antérieur à la teinture semblerait surtout intéressant lorsque cette teinture doit se faire à la cuve, le tannage pouvant entraîner une protection appréciable de la fibre contre les agents alcalins.

Des essais faits dans ce sens ne nous ont pas donné de résultats bien nets et il convient de les reprendre en y adjoignant des mesures dynamométriques précises.

Dans les cas où le quinonage rabat trop la nuance, on peut substituer à la quinone ordinaire son dérivé sulfonique dont l'application et les effets sont en tous points semblables, mais qui communique à la laine une agréable couleur saumon qui n'enlève rien à la vivacité du colorant qui est appliqué ensuite.

2° RÉACTIONS A LA NINHYDRINE ET A L'ALLOXANE (1).

Nous venons de voir tout le parti que l'on pouvait tirer d'une expérience aussi simple, en apparence, que le qui-

(1) Réaction de l'alloxane, voir :

STRECKER. A., t. CXXVI, p. 363 (1862).

HURTLEY et WOSTON. *J. Chem. Soc.*, t. LXXXIX, p. 288 (1911).

PILOTY et FINKH. A., t. CCCXXXIII, p. 22 (1904).

nonage de la laine pour démontrer, en particulier, la présence de SO^2 sur la fibre insolée.

Nous avons cherché à confirmer ces premiers résultats par d'autres méthodes.

Nous avons reconnu que l'alloxane et la ninhydrine constituaient deux réactifs commodes et d'une extrême sensibilité.

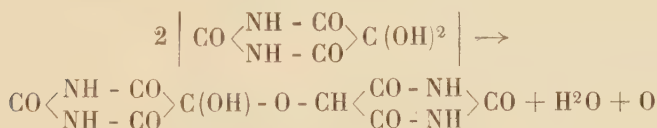
On sait que la laine, plongée dans une solution aqueuse d'alloxane, se colore en un très beau rouge qui n'est autre que la murexide.

Le mécanisme de cette réaction est le suivant :

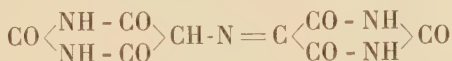
L'alloxane oxyde les amino-acides suivant le schéma :



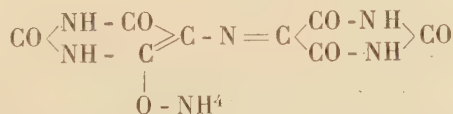
se réduisant elle-même en alloxanthine :



Cette alloxanthine, en présence de composés ammoniacaux, donne d'abord l'acide purpurique :



puis son sel d'ammonium, caractérisé par sa belle couleur rouge :



On peut supposer que cette réaction, valable pour les polypeptides, s'applique aussi aux protides.

Si, dans deux tubes à essais, on dispose, d'une part, un échantillon de laine-mère neutre, non insolée, et, d'au-

tre part, un échantillon de la même laine exposé pendant dix heures à l'action de la lampe à rayons ultra-violets; si on ajoute dans chacun d'eux 5 cmc. d'une solution d'alloxane à 1 % et 10 cmc. d'eau distillée, que l'on chauffe quelques minutes au bain-marie, on voit la couleur rouge apparaître très rapidement sur l'échantillon non insolé, très lentement ou pas du tout sur l'échantillon insolé.

En poursuivant l'expérience, la coloration croît, passe par un maximum, puis décroît graduellement; il y a intérêt à saisir l'instant du maximum pour enlever les échantillons et les comparer; si on veut les conserver, il faut les laver soigneusement, sans quoi il se développe, par modification à l'air de l'alloxanthine qui imprègne la fibre, une couleur rouge-orangé qui masque celles qui ont été obtenues précédemment.

Cette réaction est négative avec une laine blanchie au soufre, elle redevient positive si on la lave à fond avec de l'eau distillée.

La réaction à l'alloxane montre donc l'analogie qui existe entre une laine blanchie au soufre et une laine insolée aux rayons ultra-violets.

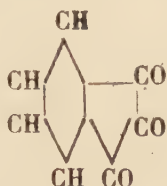
Dans les deux cas, la présence sur la fibre d'un principe réducteur (SO^2) ralentissant ou empêchant complètement l'oxydation du protide par l'alloxane, se traduit par l'absence de coloration par ce réactif.

La ninhydrine est un hydrate du trikétohydrindène découvert par RUHEMANN (1). Introduite en biologie à la suite des travaux d'ABDERHALDEN, qui lui a donné quelques applications au moins inattendues (diagnostic de la

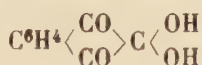
(1) RUHEMANN. *Trans. Chem. Soc.*, t. LXXXVII, p. 2025 (1910)., et t. LXXXIX, p. 1486 (1911).

grossesse, du cancer, de la tuberculose), elle rend des services importants dans tous les laboratoires de chimie biologique où l'on s'occupe de matières protéiques.

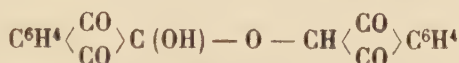
Cette ninhydrine



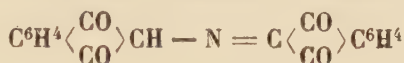
que, sous sa forme hydrate, nous écrirons simplement :



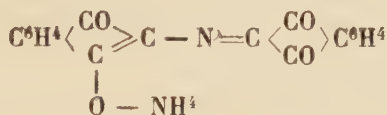
possède, comme l'alloxane, la propriété d'oxyder les amino-acides, les polypeptides, ou les matières protéiques, pour donner du gaz carbonique, une aldéhyde, de l'ammoniac, conformément au schéma cité et en se transformant elle-même en hydrindantine (correspondant à l'alloxanthine).



qui donne d'abord avec l'ammoniac le corps :



puis :



sel d'ammonium, d'une couleur bleue très intense (1).

(1) RUHEMANN. *Transact. of the Chemic. Soc.* (années 1911, 1912).

ABDERHALDEN. Voir: *Biochemisches Handlexikon*, prospectus de MEISTER LUCIUS BRUNING.

ABDERHALDEN et SCHMIDT. *Z. Physio. Chem.*, t. LXXXV, p. 143-147 (1913).

Quelques auteurs : HALLE, LÖWENSTEIN et PRIBRAM (1), Carl NEUBERG (2), SADIKOV et ZELINSKY (3), ont montré que plusieurs classes de corps donnaient une telle réaction ; mais il résulte d'essais de HALLE, LÖWENSTEIN, PRIBRAM (1) et de Paul HOWE (4), que, si le réactif est utilisé en solution neutre dans l'eau distillée, avec une teneur en sel nulle ou très faible, il n'y a coloration à froid qu'avec les amino-acides.

Cette réaction est d'une telle sensibilité qu'elle peut être employée dans un dosage colorimétrique de traces d'azote aminé suivant RIFFART (5) ou dans un dosage des amino-acides par la méthode spectrophotométrique de HERZFELD (6).

On utilise couramment la réaction à la ninhydrine pour reconnaître l'existence de groupes NH_2 dans un protide ou suivre le cours d'une hydrolyse qui libère de tels groupements.

Nous avons employé ce réactif, comme précédemment l'alloxane, vis-à-vis de la laine neutre non insolée, d'une part, et vis-à-vis de la même laine insolée, d'autre part.

Nous nous servons d'une solution de ninhydrine pure (MLB) à 1 % dans l'alcool éthylique ou simplement dans l'eau distillée.

L'échantillon de laine à examiner pesant environ 0-gr. 2 est introduit dans un tube à essai, recouvert d'eau dis-

(1) HALLE, LÖWENSTEIN, PRIBRAM. *Bioch. Z.*, t. LV, p. 357 (1913).

(2) Carl NEUBERG. *Bioch. Z.*, t. LVI, p. 500 (1913), et t. LXVII, p. 56-58 (1914).

(3) ZELINSKY et SADIKOV. *Bioch. Z.*, t. CXXXI, p. 105-108 (1923).

(4) Paul HOWE. *Bioch. Bull.*, t. III, p. 269-271 (1914); *B. A.*, ii, p. 394 (1914).

(5) RIFFART. *Bioch. Z.*, t. CXXXI, p. 78-96 (1922); *C. T. I.*, p. 827 (1923); *J. S. C. I.*, p. 841 A. (1921).

(6) HERZFELD. *Bioch. Zeit.*, t. LIX, p. 249 (1914); *B. A.*, ii, p. 225 (1914).

tillée (15 cmc. environ), additionnée de quelques gouttes (3 à 4 suffisent) de la solution de ninhydrine.

Par un chauffage de quelques minutes au bain-marie bouillant ou un contact de quelques heures à froid, la laine-mère neutre se colore en un bleu très foncé.

Or, ainsi que nous l'avons déjà dit et le montrerons plus loin, le dosage, par la méthode Van SLYKE modifiée, de l'azote aminé, indique que le pourcentage d'azote aminé est plus grand dans une laine insolée que dans cette même laine avant insolation. On devrait donc avoir une réaction à la ninhydrine beaucoup plus intense sur une laine insolée que sur la même laine initiale.

L'expérience précédente, répétée sur un mouchet de laine-mère insolée, conduit à un résultat négatif.

La laine blanchie au soufre donne une réaction négative ; si, auparavant, on la lave à froid, elle redonne une réaction positive.

Donc, de même que pour les réactions à la quinone et à l'alloxane, la réaction à la ninhydrine montre que la laine insolée se comporte comme une laine contenant SO^2 .

Applications.

Nous avons réalisé les trois réactions précédentes : quinone, alloxane, ninhydrine, sur des mouchets de laine pure et nous avons constaté que, dans chaque cas, la coloration était d'autant plus foncée que l'on se rapprochait davantage de la base du poil ; très intense à la base, elle s'annule complètement à la pointe, indice que la condensation et la résistance à l'oxydation de la matière protéique croissent régulièrement avec son âge (fig. 4).

Mais, alors qu'un épuisement à l'eau distillée chaude suffit pour que la réaction ninhydrine négative d'une laine insolée redevienne positive, un épuisement prolongé à l'eau

bouillante, des pointes, ne leur confère pas la réactivité à la ninhydrine qui est le réactif le plus sensible des trois.

Ceci prouve que, contrairement à l'opinion de Von BERGEN, la lumière n'est pas seule responsable des propriétés particulières des pointes.

Si l'on fait précéder la réaction à la ninhydrine d'une action acide ou alcaline énergique, on réalise en quelque sorte l'ouverture de la protéine sur ces pointes et la réaction ninhydrine devient positive.

Les lustreurs en pelleterie font depuis longtemps cette opération qui, dans quelques cas, leur permet de teindre les pointes dont les propriétés tinctoriales sont tellement différentes de celles du corps de la fibre qu'elles constituent, pour eux, une grande source de difficultés.

3° RÉACTION A L'ACIDE PICRIQUE D'ABDERHALDEN.

ABDERHALDEN a proposé tout une série de réactifs caractéristiques du groupe carbonyle et, comme tels, propres à la recherche des dicétopipérazines qu'il envisage comme des moellons essentiels de l'édifice protéique.

Nous ne nous engagerons pas dans l'exposition des discussions entamées sur la validité de ces réactions et nous examinerons seulement la réaction picrique d'ABDERHALDEN telle que nous l'avons appliquée sur laine et sur soie.

0 gr. 2 de laine-mère sont mis dans un tube à essai avec 10 cmc. d'une solution de carbonate de soude demi-normale, on ajoute deux gouttes d'une solution saturée d'acide picrique pur, on chauffe au bain-marie bouillant 10 minutes environ.

On constate alors que la couleur jaune franc initiale vire à l'orange, puis passe au rouge brun.

Cette couleur rouge-brun est amenée par l'acide picra-

mique formé par la réduction de l'acide picrique. On peut déceler cet acide et rendre en même temps la réaction plus sensible en diazotant le liquide résiduaire par la méthode habituelle et copulant le diazoïque obtenu avec du β naphтол ammoniacal, ce qui conduit à une matière colorante azoïque rouge, soluble dans l'éther (réaction de DER-RIEN).

A quoi rapporter cette réaction picrique dans le cas de la laine?

ABDERHALDEN (1) a bien réussi à isoler des dicétopipérazines ou anhydrides d'amino-acides des produits d'hydrolyse partielle de cette fibre, mais elle renferme, peut-être, suivant K. von ALLWÖRDEN, un hydrate de carbone, l'elasticum, à propriétés réductrices nettes; mais, surtout, elle renferme en proportions considérables du soufre qui passe aisément à l'état de sulfure par action alcaline, sulfure dont on connaît depuis longtemps les propriétés réductrices vis-à-vis des dérivés nitrés; particularité sur laquelle ABDERHALDEN (2) lui-même a formellement attiré l'attention.

La formation de sulfure alcalin par l'action du carbonate de soude sur la laine, peut se suivre facilement par la réaction au plombite de sodium. L'intensité de la réaction d'ABDERHALDEN est tout à fait proportionnelle à l'intensité de la réaction au plombite.

Si on effectue la réaction picrique d'ABDERHALDEN sur de la cystine elle-même, on constate que la réaction ne devient positive qu'au bout d'un long temps, ce qui sem-

(1) ABDERHALDEN et KOMM. *Zeit. Physio. Ch.*, t. cxxxxv, p. 368 (1925).

(2) ABDERHALDEN et QUAST. *Zeit. Physio. Ch.*, t. cli, p. 145.

Pour les réactifs du carbonyl, voir nombreux articles de: ABDERHALDEN. *Zeit. f. Physio. Chem.*, 139, 140, etc.

blerait enlever de la valeur à l'objection précédente; mais il convient de remarquer que la cystine ne donne pas plus vite la réaction au plombite de sodium, fait qui a été invoqué par quelques chimistes pour déclarer que tout le soufre de la laine (qui donne immédiatement la réaction noire du plombite) n'était pas engagé dans cet amino-acide.

Nous avons obtenu une réaction picrique positive faible sur quelques échantillons de soie, particulièrement nette avec des grèges, nous n'avons pas hésité à attribuer la réaction au soufre que renfermaient ces soies.

SISLEY avait constaté (mais non publié), depuis plusieurs années, que la plupart des soies renfermaient cet élément. M. MOREL a repris cette étude et dosé le soufre dans un grand nombre de soies. Notre observation se trouve donc ainsi doublement confirmée.

La réaction picrique d'ABBDERHALDEN, suivie de la réaction de DERRIEN, effectuée suivant la technique de M. A. MOREL, nous a permis de mettre en évidence la grande exaltation de labilité du soufre par insolation de la laine (1).

En effet, la réaction picrique est presque immédiate avec une laine insolée; de plus, il n'est pas besoin de recourir à un agent alcalin énergique pour amener le soufre kératinique à l'état de sulfure; un alcali faible suffit. C'est ainsi que si l'on répète la réaction avec de l'ammoniaque diluée N/5, on s'aperçoit que la réaction est négative avec la laine-mère, mais fortement positive avec la laine insolée.

(1) Voir notamment :

A. MOREL et A. SIMÉON. *Section Lyonnaise de la Soc. Chim.*
(16 juillet 1926).

L. MEUNIER et G. REY. *Section Lyonnaise de la Soc. Chim.*
(16 juillet 1926).

Cette réaction est susceptible d'être généralisée et, au lieu d'utiliser les propriétés réductrices des sulfures vis-à-vis de l'acide picrique, on peut les utiliser pour réduire d'autres dérivés nitrés d'amines, phénols, carbures.

De plus, la transformation de dérivés nitrés aromatiques en amines susceptibles d'être diazotées et copulées permet d'imaginer un grand nombre de réactions colorées simples pour mettre en évidence la grande labilité du soufre de la laine insolée lorsqu'on la soumet à l'action des alcalis.

La métanitraniline est particulièrement commode, car le simple traitement à l'acide nitreux du bain résiduaire qui renferme la métaphénylènediamine, donne la matière colorante bien connue sous le nom de brun BISMARCK.

4° RÉACTION AU NITROPRUSSIATE (1).

Divers auteurs signalent que la laine donne une réaction positive au nitroprussiate de sodium; cette observation n'est vraie qu'autant que l'on opère avec un agent alcalin suffisamment énergique pour cliver le soufre de la kératine et l'amener à l'état de sulfure, qui donne la réaction violet-pourpre très sensible avec le nitroprussiate.

Si l'agent alcalin est faible, la réaction est négative. Voici comment nous exécutons ce test au nitroprussiate : la laine est imprégnée, pendant quelques minutes, à froid, d'une solution aqueuse de nitroprussiate de 0,5 à 1 %, renfermant en outre 1 à 2 % de sulfate de zinc, qui intervient pour sensibiliser la réaction par un mécanisme non encore élucidé.

- L'échantillon est ensuite débarrassé de l'excès de liquide

(1) ARNOLD. *Zeit. Physio. Chem.*, t. LXX, p. 300, 314-325.

HARRIS. *Proceedings Roy. Soc. B.*, t. xciv, p. 426-441-450 (1923); *Abstracts of the Chem. Soc.*, p. 492 (1923).

qui le baigne par centrifugation ou par essorage dans des doubles de papier filtre, puis exposé aux vapeurs ammoniacales au goulot d'un flacon d'ammoniaque concentrée.

La laine-mère donne une réaction négative.

La laine blanchie au soufre donne évidemment une forte coloration rose-rouge.

Les portions insolées d'un mouchet de laine neutre ou d'étoffes de laines blanches neutres se colorent en rouge-violet assez stable.

On sait que, pour les matières protéiques solubles, la dénaturation est la transformation à laquelle correspond l'apparition de la réactivité au nitroprussiate, qui se produit en général avant la coagulation des protéines, sous l'action des différents agents mécaniques, physiques, chimiques ou biologiques (BLANCHETIÈRE, *loc.-cit.*).

La lumière est donc un agent de dénaturation de la laine.

5° AUGMENTATION DE L'ACIDITÉ DE LA FIBRE.

L'hydrogène sulfuré qui, selon toute vraisemblance, est le corps qui se forme en premier lieu dans l'action de la lumière sur la laine, s'oxyde rapidement sous l'action combinée de cet agent et de l'eau hygroscopique, d'abord en gaz sulfureux (auquel on peut rapporter le léger blanchissement de la fibre dans les premiers moments de l'insolation), puis, plus tard et très lentement, en acide sulfurique.

On peut, en effet, déceler l'ion SO^4 dans l'eau d'épuisement d'une laine longtemps insolée.

Si, avec GILLET (*loc.-cit.*), on admet que l'action combinée de la lumière et de l'oxygène détermine la formation d'ozonide sur la laine, on peut supposer que l'eau

oxygénée naissante, qui se produit lors de la décomposition de l'ozonide, oxyde le soufre en SO^4H^2 comme l'ont montré BREINL et BAUDISCH.

L'acidité sulfurique croissante de la fibre entraîne un carbonisage léger qui est décelé par le jaunissement de la laine.

On peut mettre facilement cette acidité en évidence en procédant à des touches, à l'aide des indicateurs colorés, sur les parties insolées et les parties non insolées d'une serge de laine fine, ou mieux, en plongeant simultanément, dans des solutions de ces indicateurs dans l'eau distillée neutre, des mouchets de laine-mère pure, d'une part, de cette même laine insolée, d'autre part.

La différence est particulièrement sensible avec le rouge de méthyle, excellent indicateur, sans erreur saline ou protéique, dont la zone de virage s'étale de part et d'autre du point isoélectrique de la laine.

Une portion de cet acide passe dans l'eau d'épuisement et peut servir à un dosage approximatif par une méthode analogue à la méthode de répartition proposée par WOODMANSEY (1) pour la détermination de l'acidité des laines.

Nous avons, par exemple, découpé deux échantillons d'un molleton de laine neutralisés par des lavages à l'eau distillée neutre, pesant chacun 10 gr. 2. Un des échantillons fut exposé quarante heures à la lampe à vapeur de mercure, l'autre conservé à l'obscurité. Les deux échantillons furent ensuite introduits dans 200 cmc. d'eau distillée. On laissa en contact vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps.

On préleva ensuite 50 cmc. du bain résiduaire que l'on

(1) WOODMANSEY. *J. of the Soc. of Dyers and Col.*, t. xxxiv, p. 172 (1918).

INDICATEUR	CONSTITUTION	VIRAGE entre :	LAINE INSOLÉE	NON INSOLÉE
Bleu de bromophénol	Tétrabromophénol sulfo-phtaléine	3,0 — 4,6 Jaune, bleu	Bleu	Bleu
Rouge de méthyl		4,4 — 6,0 Rouge, jaune	Rouge orangé	Jaune
Bleu de résorcine		4,0 — 7,2 Rouge faible, bleu	Bleu clair	Bleu foncé
Pourpre de bromocrésol	Dibromo orthocrésol sulfophthaléine	5,2 — 6,8 Jaune, pourpre	Jaune verdâtre	Bleu violacé
Bleu de bromothymol	Dibromothymol sulfophthaléine	6,0 — 7,6 Jaune, bleu	Jaune	Jaune verdâtre
Rouge phénol	Phénol sulfophthaléine	6,8 — 8,4 Jaune, rouge	Jaune intense	Jaune faible

dosa avec de la soude N/50 en présence de phénolphtaléine.

Liquide de l'échantillon insolé..... 1,75 cc.

Liquide de l'échantillon non insolé... 0,95 cc.

Différence 0,8 cc.

D'autres essais donnèrent des résultats semblables.

La liqueur d'épuisement de l'échantillon insolé est trouble, elle possède une odeur désagréable et renferme, en solution colloïdale, des produits de dédoublement que l'on peut évaluer grossièrement par la méthode de SÖRENSEN.

Dans tous les cas, en raison de l'action purement superficielle de la lumière, l'augmentation de l'acidité est si faible qu'elle ne peut être mesurée avec précision par la méthode que nous avons proposée pour doser l'acidité des laines (1).

6° VARIATION DU POUVOIR TINCTORIAL DE LA LAINE INSOLÉE.

Les altérations physiques et chimiques de la laine, déterminées successivement par l'action des rayons ultraviolets de la radiation solaire ou de la lampe à vapeur de mercure se traduisent naturellement par des modifications de l'affinité de la fibre pour les matières colorantes, d'une intensité variable avec les conditions et la durée de l'insolation.

Nous avons vu que les teinturiers ont connaissance de ce phénomène depuis fort longtemps déjà.

La laine insolée se comporte de façon analogue à une laine chlorée (2) (3); l'examen des réactions précédentes confirme cette opinion.

(1) MEUNIER et REY. *J. S. L. T. C.*, p. 149 (mars 1924).

(2) Communication verbale de M. SISLEY.

(3) Cf. *Zair Syndicate Ltd.*, B. F. 603-025 (9 sept. 1925).

On ne peut guère fournir d'explications à ces changements survenus dans l'affinité tinctoriale, attendu que le phénomène de la teinture est loin d'être élucidé.

Il semble toutefois que l'abaissement de tension superficielle de contact et le pouvoir réducteur de la fibre jouent des rôles importants.

En effet, l'abaissement de la tension superficielle se traduit par une rapide pénétration de la matière colorante, favorable à la teinture.

Si, d'autre part, on fait précéder la teinture d'un tissu partiellement insolé d'un traitement oxydant (eau oxygénée, permanganate léger, hypochlorite), les différences de nuances entre les parties insolées et les parties non insolées s'estompent et disparaissent dans de nombreux cas ; on sait que les teinturiers procèdent souvent à un chlorage des objets de laine déjà portés, lorsqu'on leur demande de les reteindre (1).

Si l'on traite un tissu de laine partiellement insolé dans un bain de mordantage au bichromate, la partie insolée fixe et réduit rapidement l'acide chromique ; c'est pourquoi toutes les matières colorantes à mordants monteront plus sur les parties insolées que sur les portions non insolées.

Nous avons essayé de voir s'il existait une relation entre la constitution du colorant et son aptitude à monter plus (ou moins, suivant les cas) sur les parties insolées que sur les parties non insolées.

Nous avons choisi comme matière première, une serge fine d'excellente qualité, bien neutralisée par des lavages prolongés à l'eau distillée pure et ne renfermant que 0,1 à 0,15 % de cendres.

(1) Cf. *Textile Institute*, p. 367 A (1926).

Nous avons découpé ce tissu en bandes de 20 centimètres de long sur 6 centimètres de large, pesant environ 2 gr. 5 et nous avons soumis la moitié d'une face seulement à l'insolation.

Nous avons prélevé ensuite un certain nombre de matières colorantes pures dans chaque classe et procédé à la teinture des échantillons.

Ce travail était déjà fort avancé lorsque von BERGEN publia ses résultats sur le même sujet.

À la vérité, les techniques suivies n'ont pas été identiques puisque ce chimiste a employé, comme source lumineuse, le soleil et que nous avons eu recours à la lampe à vapeur de mercure.

Nos expériences confirment pleinement celles de von BERGEN sur l'influence de la durée de l'insolation et du procédé de teinture (bain salin, neutre, acide, alcalin).

Nous avons trouvé que la plupart des matières colorantes se fixent plus vite et en quantité plus grande sur la face insolée, ce que nous exprimerons simplement en disant que ces matières colorantes présentent une *absorption positive*; mais nous avons constaté que certaines autres, en nombre restreint, présentent une *absorption négative*.

Nos propres essais ne s'accordent pas toujours avec ceux de von BERGEN sur le caractère positif ou négatif d'une matière colorante déterminée.

La règle proposée par von BERGEN suivant laquelle le nombre relatif des groupes aminés basiques et sulfoniques acides suffit à déterminer l'absorption positive ou négative d'une matière colorante, nous semble comporter trop d'exceptions pour être retenue.

Les nombreuses contradictions proviennent certainement plus d'une différence dans les matières premières que d'une

différence dans le mode d'insolation. Ce dernier facteur peut entraîner des différences dans l'intensité de l'action et, le premier, des différences dans la nature même de ces actions.

Il est permis de supposer que la nature et la quantité des impuretés minérales jouent un grand rôle. Peu d'auteurs ont porté leur attention sur ce point.

La réaction de la fibre, au moment de l'insolation, a une influence prépondérante. Nous avons vérifié expérimentalement que la différence d'affinité tinctoriale entre les portions insolées d'une part, non insolées d'autre part, était d'autant plus grande que l'acidité de l'échantillon était elle-même plus grande au moment de l'expérience.

Lorsque les différences sont faibles, on peut les augmenter et rendre ainsi l'observation plus facile en procédant à un quinonage (0,5 à 1 %) avec la parabenzoquinone ou son dérivé sulfonique, après l'insolation et avant la teinture.

De même, dans le cas des colorants acides, qui sont les plus employés sur laine, la différence est d'autant plus accusée que le bain de teinture est plus acide. Ce qui explique que, si après insolation on épuise la laine à l'eau distillée chaude, on voit la différence des nuances décroître, mais sans s'annuler.

Nous donnons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus par comparaison des teintes réalisées sur laine insolée et non insolée :

A. — MATIÈRES COLORANTES A CARACTÈRE
NETTEMENT POSITIF (teinte plus foncée sur laine insolée).

Colorants acides : tartrazine, orangé II, rouge foulon G L, rocceline, fuchsine acide, lanafuchsines, violet for-

myl S¹ B L, bleu alcalin, bleu foulon brillant B L N, bleu patenté, noir naphthol 12 B, noir alphanol, noir naphtylamine D, etc.

Colorants basiques : Chrysoïdine, fuchsine, safranine,

Colorants de résorcine : rhodamine, éosine.

Colorants à mordants : tons nets, notamment : naphthine S, alizarines, bleu d'alizarine S, galléine, céruléine, etc.

Colorants chromatables : tons nets, surtout : le nacarat, jaune anthracène R N, brun d'anthracène S W N, noir P V, bleu d'anthracène R E.

Colorants directs : orangé direct R, brun diamine M, rouge diamine 4 B, rouge congo, violet diamine N, bleu pur diamine F F S, vert diamine G.

Colorants de cuve : rouge thioindigo.

B. — COLORANTS NE DONNANT PAS DE DIFFÉRENCE SENSIBLE.

Colorants acides : vert sulfo B, crocéine brillante, dérivés nitrés.

Colorants basiques : vert malachite, violet de méthyle.

Colorants directs : chrysamine.

C. — COLORANTS A CARACTÈRE NETTEMENT NÉGATIF
(teinte moins foncée sur laine insolée).

Colorants acides : Aucun.

Colorants basiques : bleu méthylène, auramine.

Colorants à mordants et chromatables : aucun.

Colorants de cuve : Indigo.

Remarque.

Toutes les réactions précédentes s'accordent pour montrer que l'action de la lumière sur la laine se traduit par l'apparition d'un pouvoir réducteur assez considérable. La réaction suivante, calquée sur une expérience de REY-PAILHADE ne fait que confirmer cette constatation (1). Si on plonge une bande de serge de laine, dont une partie seulement a été insolée, dans une solution alcoolique de gaïac préalablement oxydée par du bioxyde de manganèse pulvérulent, on constate que la laine non insolée se teint en bleu et reste bleue, tandis que la couleur bleue disparaît entièrement, petit à petit, sur la partie insolée, par suite de la réduction de la matière colorante bleue.

La labilité du soufre de la laine et sa transformation en produits réducteurs, au lieu d'être provoquée par l'action des rayons ultra-violets, peut être la conséquence d'altérations déterminées par des opérations industrielles mal conduites.

Il résulte de là que l'intensité du pouvoir réducteur et, par conséquent, les résultats obtenus par l'examen de toutes les réactions que nous avons signalées antérieurement peut servir à fournir une mesure de l'intensité de l'altération.

Il est bien entendu que, dans chaque cas, les colorations observées devront être comparées à celles obtenues dans des conditions semblables, avec une matière première saine aussi identique que possible à celle qui est soumise à l'expérience.

Ces méthodes seront particulièrement précieuses pour observer les altérations déterminées pendant le feutrage de la laine au foulon.

(1) REY-PAILHADE. *Société de Biologie* (10 juillet 1899).

DEUXIÈME PARTIE

L'AZOTE AMINE PRIMAIRE DANS LA LAINE

EXAMEN DES TRAVAUX ANTÉRIEURS.

La théorie de l'enchaînement peptidique de FISCHER (1), qui fut longtemps la seule à représenter la constitution des protéines, reste la meilleure en raison de l'analogie qui existe entre les polypeptides synthétiques et les protides naturels.

Dès lors, si on s'en tient à cette théorie suivant laquelle le carboxyle d'un premier amino-acide, s'amidifiant avec le groupe aminé primaire d'un deuxième, conduit à un dipeptide, qui agit à son tour à la façon d'un amino-acide, on pourra réaliser ainsi, de proche en proche, des polypeptides se rapprochant de plus en plus des protides naturels et renfermant chacun au moins un groupe amino et un groupe carboxyle libres.

On peut dire que ces groupements, COOH et NH^2 , auront une importance relative d'autant moindre que le protide sera plus lourd. Il serait évidemment puéril de rapporter à ce NH^2 et à ce COOH toute la réactivité, bien faible, il est vrai, des gros polypeptides.

(1) *Loc.-cit.*

La formule simplifiée $R < \begin{smallmatrix} \text{NH}^2 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ que l'on admit pour la laine, consacrait son caractère amphotère (Léo VIGNON) (1) et la théorie chimique de la teinture (CHEVREUL, KNECHT, APPELYARD) (2) recevait alors une explication simple (3).

Depuis longtemps déjà, dans le cas de la laine, on s'est préoccupé de déceler l'existence de ces groupements actifs et de préciser l'importance de leur rôle. Ces études ont surtout été poursuivies pour élucider le mécanisme du phénomène de la teinture. Les résultats de ces recherches, intéressants du point de vue de la pratique tinctoriale, n'apportent guère de preuves expérimentales décisives de l'existence ou de l'absence de ces groupes. Une opinion très répandue était que les groupes dits actifs prenaient naissance au cœur même du phénomène étudié (teinture, mordantage). C'est ainsi que l'on disait que l'acide des bains de teinture avait pour fonction de développer la basicité latente de la laine.

Il y a certainement des groupes aminés secondaires NH , puisqu'on a découvert de la proline dans les produits d'hydrolyse et qu'il est douteux que ce corps puisse se former au cours d'une réaction secondaire; mais l'existence des NH^2 n'est pas évidente et il convient, dans les réactions de recherche, de se mettre à l'abri d'une hydrolyse qui entraînerait accidentellement l'apparition de ce groupe.

RICHARD (4) sembla lever ce doute le premier, car il montra qu'après traitement de la laine à l'acide nitreux,

(1) (2) *Loc.-cit.*

(3) Voir nouveau point de vue chimique :

Paul PFEIFFER et Olga ANGERN. *Zeit. f. angew. Chemie*, p. 253 (1926).

(4) RICHARD. *Bull. Soc. Mulhouse*, p. 75 (1888).

il pouvait y avoir copulation avec les phénols : il paraissait donc avoir « diazoté » la laine, sur des groupements NH^2 libres.

BENZ et FARRELL (1) et de nombreux auteurs confirmèrent les expériences de RICHARD. Ils constatèrent qu'on peut enlever les groupes aminés primaires du « diazoïque » avec l'eau, $\text{Cu}^2 \text{Cl}^2$, l'acide chlorhydrique ou l'alcool; la laine ainsi « désaminée » a la même affinité pour les matières colorantes. Ce dernier point a été vérifié maintes fois, notamment dans ces dernières années, par PADDON (2), TROTMAN (3); mais SPEAKMAN (4) vient de montrer récemment que, si la laine « désaminée » ne fixait pas plus de matière colorante acide que la laine ordinaire, elle fixait, par contre plus de matière colorante basique (bleu de méthylène) et que l'on n'avait pas assez insisté sur ce fait.

PRUDHOMME (5) prétendit apporter une preuve nette de l'absence des groupes NH^2 ; ce savant, après avoir montré qu'un mélange de formol et de gaz sulfureux agissait sur les corps à aminogènes libres pour leur communiquer des fonctions acides (laissant intacts les groupes NH qui pourraient exister éventuellement), appliqua ce réactif à la laine, se disant que si la laine avait pris par ce traitement un caractère acide plus accentué que celui qu'elle possède naturellement, ce caractère aurait dû se traduire par une modification correspondante de l'affinité tinctoriale. Or, l'expérience ne décela aucune différence sensible.

(1) BENZ et FARRELL. *J. S. C. I.* (1897).

(2) PADDON. *J. Phys. Chemistry*, p. 384 (1922).

(3) TROTMAN. *J. Soc. Dy. Col.*, t. xxxx, p. 77 (1924).

(4) SPEAKMAN. (*Loc.-cit.*)

(5) PRUDHOMME. *Bull. Mulhouse*, t. LXVIII, p. 202 (1898); *Bull. Mulhouse* (9 mai 1900).

Cette démonstration repose, comme on le voit, sur l'hypothèse d'une théorie chimique de la teinture qui, même dans le cas d'une fibre à caractère chimique net, comme la laine, est loin de représenter toute la vérité.

FLICK (1), GRANDMOUGIN, BOURRY (2) ont étudié les propriétés de la laine traitée à l'acide nitreux; mais, s'ils confirment les résultats de RICHARD, ils n'y voient pas la même cause. La diazotation introduirait, en effet, un groupe, $N=N$, à caractère basique, et n'expliquerait pas pourquoi la laine, passée en acide nitreux, a un caractère plus acide que la laine ordinaire. Cette augmentation des fonctions acides s'explique par contre, très bien, si l'on voit dans l'action de l'acide nitreux non plus une diazotation, mais une nitrosation.

Cette façon d'envisager la réaction permet aussi de rendre compte de la copulation avec des phénols et de la propriétés qu'ont les échantillons développés en phénols de se comporter, vis-à-vis des sels métalliques comme des couleurs à mordants.

Justin MUELLER (3) prétend que la laine renferme des NH , mais pas de NH^2 , car elle ne copule pas avec les diazoïques. PAULY et BINZ (4), au contraire, admettent qu'il y a une copulation, entraînée par la présence à l'intérieur de la protéine des noyaux de l'histidine et de la tyrosine.

SAGET (5) est d'avis qu'il y a copulation, mais il croit que la présence simultanée des groupes aminés primaires,

(1) FLICK. *Bull. Mulhouse*, t. LXIX, p. 221 (1899).

(2) BOURRY et GRANDMOUGIN. *Bull. Mulhouse*, t. LXIX, p. 227 (1899).

(3) Justin MUELLER. *R. g. m. c.*, p. 67 (1902).

(4) PAULY et BINZ. *Z. f. Färb. Ind.*, t. III, p. 373 (1904).

(5) SAGET. *Moniteur Scientifique*, p. 86 (1910).

aminés secondaires et carboxyles est indispensable pour expliquer le fait que la laine mordancée au tannate d'étain a perdu son affinité pour les matières colorantes acides.

GEBHARD (1) admet la formation d'un « diazoïque », car il n'a pas caractérisé de nitrosamine et, d'autre part, toute réaction qui porte sur le NH^2 , le masque ou le détruit, rend la laine non diazotable, diminue son affinité pour les colorants acides et l'augmente pour les colorants basiques. Les opérations ainsi visées sont l'acétylation; la condensation avec les aldéhydes; le traitement au bisulfite remplaçant le NH^2 par OH ou par le groupement acide sulfonique; l'oxydation, qui transforme le NH^2 en OH ou en groupe indazolique.

GEBHARD note que la laine « diazotée » ne perd pas d'azote quand on la fait bouillir avec de l'eau; mais il croit que cela provient d'une condensation du dérivé diazoïque avec les groupes carbonyles de la laine ou à la réduction de ce dérivé en hydrazine.

KANN (2) croit à l'absence de groupes primaires, car il constate que la laine formolée, dont on peut supposer les NH^2 bloqués par un mécanisme identique à celui utilisé dans la méthode de SÖRENSEN, se comporte de la même façon que la laine ordinaire vis-à-vis de l'acide nitreux. La laine formolée n'a d'ailleurs pas son affinité modifiée pour les divers colorants (*voir* PRUDHOMME, plus haut); elle est toutefois plus résistante aux alcalis et peut se teindre avec les colorants au soufre.

On voit donc qu'il y avait deux théories relatives à l'action de l'acide nitreux : diazotation ou nitrosation. Ce qui semble un peu arrêter les partisans de la deuxième théorie,

(1) GEBHARD. *Z. ang. Chem.*, p. 297 (1914).

(2) KANN. *Färb. Zeitg.*, p. 73 (1914).

c'est qu'ils n'ont pu réussir, sur la laine passée en acide nitreux, la réaction de LIEBERMANN caractérisant les nitrosamines et les nitrosophénols.

SCHELL (1) a cependant montré que la laine traitée par NO^2H donnait parfaitement, par emploi d'une technique convenable, la réaction de LIEBERMANN; mais cette observation ne semble pas avoir reçu toute l'attention qu'elle méritait et de nombreux chimistes l'ignorent encore de nos jours (TROTMAN).

L'étude de la réaction de RICHARD a été reprise tout récemment par MOREL et SISLEY qui ont réussi parfaitement à élucider son mécanisme et à démontrer que les colorations obtenues sont dues à la formation de colorants azoïques à partir du groupement tyrosinique de la laine et de la soie. Ils ont d'ailleurs établi le mode opératoire le plus propice pour former ces colorants (2).

Dans le cas de la soie, la fibroïne est traitée dans l'obscurité, au-dessous de 10° , par une solution à 5 grammes par litre de nitrite de soude additionnée de 15 cmc. d'acide chlorhydrique, pendant vingt-quatre heures. Elle est lavée rapidement et plongée, toujours dans l'obscurité, dans les solutions froides des différents phénols ou amines.

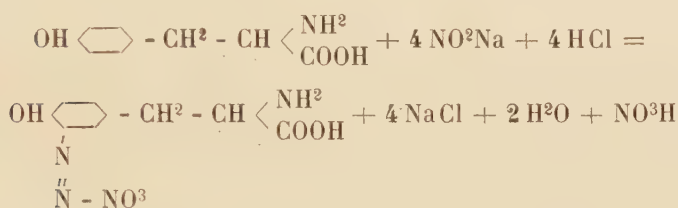
Certaines copulations se font en milieu ammoniacal, d'autres en présence de bicarbonate de soude ou d'acétate de soude, ou encore en milieu légèrement acide. Cette copulation est d'ailleurs parfois très lente; certaines substances ne copulent que très difficilement, d'autres ne copulent pas du tout.

MOREL et SISLEY ont ainsi réalisé toute une gamme de colorations comprises entre le jaune et le noir. Ils ont

(1) SCHELL. *Bull. Soc. Ind. Rouen* (21 février 1902).

(2) MOREL et SISLEY. *Section Lyonnaise de la Soc. Chim.* (20 mai 1927).

d'ailleurs montré que la tyrosine, traitée par l'acide nitreux en grand excès, en liqueur fortement acide, dans l'obscurité, donne une solution jaune se copulant par exemple avec le β naphtolate de sodium alcalinisé par l'ammoniaque, en fournissant une coloration violet-rougeâtre intense, qui est une véritable matière colorante azoïque. Ils ont démontré que l'acide nitreux agit sur la tyrosine, dans les conditions de leurs expériences, conformément à l'équation suivante qui correspond à la formation d'un diazoïque vrai :



Il semblerait donc, d'après les expériences de MOREL et SISLEY, qu'à l'obscurité, au-dessous de 10°, l'action, même prolongée, de l'acide nitreux sur la laine et la soie détermine, à la longue, la formation d'un diazoïque vrai sur le noyau de la tyrosine, sans que les groupements NH^2 libres soient attaqués.

Il est bien certain qu'à la lumière, il n'en est plus de même. L'action de l'acide nitreux sur des corps, comme la gélatine, qui ne renferment pas de tyrosine, donnant lieu à un dégagement d'azote, on ne peut l'attribuer à la décomposition du diazoïque de MOREL et SISLEY. Nous verrons d'ailleurs que le taux d'azote libéré dans la gélatine sans tyrosine est supérieur à celui donné par la laine et la soie riches en tyrosine.

Nous avons donc été amenés à admettre que, dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, l'azote libéré par l'action de l'acide nitreux sur la laine provenait

de l'attaque des groupements NH^2 et que le diazoïque de MOREL et SISLEY ne se trouvait pas dans les conditions nécessaires à sa formation. Par contre, il est possible qu'en dehors de l'attaque des NH^2 libres, il y avait formation d'un dérivé nitrosé sur le noyau de la tyrosine, dérivé nitrosé qui colorait la laine en jaune chamois, ou encore formation de nitrosamines sur des groupements NH (réaction de LIEBERMANN positive).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On a utilisé, dans cette étude, la réaction classique :



Le volume d'azote recueilli au départ d'un poids connu de matière première sert, après corrections, au calcul de l'azote sous forme aminée.

Déjà utilisée par SACHS et KORMANN, puis par BROWN, FISCHER, elle fut perfectionnée par Van SLYKE, qui décrivit un mode opératoire et un appareil dont les biochimistes ont fait usage dans le cas des protéines solubles (DÜNN et SCHMIDT, WRIGHT et WILSON, WERNER, KRALL, PLIMMER, etc.).

Alors que nos études sur le dosage de l'azote aminé dans la laine étaient déjà avancées, TROTMAN et WYCHE (1) publiaient les résultats de leurs déterminations et fixaient à 0,785 % le taux d'azote aminé dans la laine. Leur mode opératoire n'est pas à l'abri de critiques importantes; en

(1) TROTMAN et WYCHE. *J. S. C. I.*, p. 293 (1924).

particulier, dans le choix de l'acide chlorhydrique pour décomposer le nitrite de soude.

Les chiffres que nous avons obtenus, avec un mode opératoire sévère, sont nettement inférieurs à ceux de TROTMAN et WYCHE et supérieurs à ceux donnés tout récemment par Kurt MEYER et H. FIKENTSCHER (1), sans détails expérimentaux (0,4 %).

Au début de nos essais, nous avons employé un appareil voisin de celui décrit par Van SLIKE et nous avons simplement renversé le mode opératoire, puisque nous avions affaire à une protéine ne pouvant être mise en solution. Nous faisions donc simplement couler l'acide et le nitrite de soude sur la substance disposée, à l'état solide, dans le fond du vase laboratoire.

Après nous être assurés de la correction de la manipulation, en opérant avec quelques amines primaires et acides aminés peu solubles (tyrosine), nous avons effectué les essais avec de la gélatine pure COIGNET en poudre ou en feuilles.

L'expérience a montré : 1° qu'il convenait d'employer un fort excès de réactif, notamment d'acide, pour que l'attaque s'effectue régulièrement; 2° qu'il fallait écarter les acides minéraux qui donnent des volumes d'azote considérables, qui nous ont amené à penser à une ouverture des chaînes aminées par l'acide minéral. PLIMMER a d'ailleurs montré nettement que c'était bien le cas pour un grand nombre d'amides de constitutions connues; 3° que, même si l'on emploie l'acide acétique ou tout autre acide organique, il convient de ne pas élever la température au-dessus de 45-50° pour éviter une ouverture de ces groupes aminés.

(1) MEYER et FIKENTSCHER. *Mell. Textilberichte* (juillet 1926).

La réaction sur la gélatine est très brutale, même à 15° ; elle donne naissance à d'abondantes mousses qu'il est nécessaire d'abattre par addition de quelques gouttes d'alcool amylique. La réaction est toujours terminée au bout de trente minutes. Le produit ainsi désaminé est complètement soluble en jaune paille, dans l'eau. On peut le reprécipiter par le sulfate d'ammoniaque saturé et s'assurer, après l'avoir purifié par dialyse, qu'il ne dégage pas d'azote par NO^2H .

Plusieurs essais nous ont conduit, pour l'azote aminé de la gélatine, à la moyenne 0,55 (0,50, 0,58, 0,545, 0,55, 0,55), très voisine du chiffre admis pour ce protide (HITCHCOCK) (1).

Un formolage ou un quinonage, même très poussés, de cette gélatine, ne modifie pas le taux d'azote sous la forme aminée.

Si la gélatine a été chauffée longtemps, à l'état sec, l'attaque est plus lente, la gélatine ne se dissout plus complètement, même par contact prolongé. Cependant, les chiffres obtenus finalement restent voisins de 0,55.

Nous avons appliqué l'essai, sous cette forme, à la laine peignée de filature, dégraissée à C^6H^6 , puis lavée à fond, en opérant à 15°, et trouvé : 0,57, 0,59, 0,57 %, en poussant la réaction jusqu'à ce que plus rien ne se dégage. Nous avons obtenu des chiffres identiques avec une laine fortement quinonée, fortement formolée, fortement chromée.

Sur de la fibroïne de soie, nous avons trouvé : 0,4, 0,41, 0,41 % d'azote, sous forme aminée primaire, rapporté à 100 grammes de protéine sèche.

(1) HITCHCOCK. *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, xix-2 (1924) ;
J. Gen. Physio., vi-95 (1923).

Nous avons ensuite modifié légèrement l'appareil et le mode opératoire, afin de pouvoir suivre, pendant des temps assez longs, le dégagement de l'azote.

L'appareil utilisé est figuré ci-contre. Voici, à titre d'indication, le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés (fig. 8).

Un poids connu de la laine, dont la teneur en eau a été déterminée à part, est introduit dans le poudrier; on prive l'appareil et la laine de l'air qu'ils peuvent contenir l'un et l'autre, au moyen du vide et du gaz carbonique d'une bombe. Lorsqu'on a répété cette opération un certain nombre de fois, on purge définitivement l'appareil par un courant lent de gaz carbonique aussi pur que possible, provenant d'un appareil de KIPP alimenté avec de l'acide chlorhydrique 15 % pur et du marbre blanc lavé et privé d'air par le vide. Le poudrier étant relié au système de lavage des gaz, on règle le débit du gaz carbonique, on s'assure de sa régularité au moyen d'un tube de Piror et, au moyen d'un compte-bulles à acide sulfurique et d'une montre à secondes, on détermine enfin la constante du gaz carbonique par des lectures des volumes gazeux effectuées tous les quarts d'heure.

Lorsqu'on a obtenu plusieurs fois de suite des résidus gazeux égaux, dans des temps égaux, l'appareil est prêt pour la mesure. On fait alors couler, au moyen de l'entonnoir à robinet, le mélange d'acide nitreux et d'acide acétique préparé quelques minutes à l'avance (20 cmc. d'une solution à 10 % de nitrite et 15 cmc. d'acide acétique glacial).

Au début de nos essais, nous ajoutions successivement l'acide acétique, puis le nitrite, mais, au cours d'essais à blanc, nous nous sommes rendu compte que l'acide acétique le plus pur, réagissant sur le nitrite de sodium

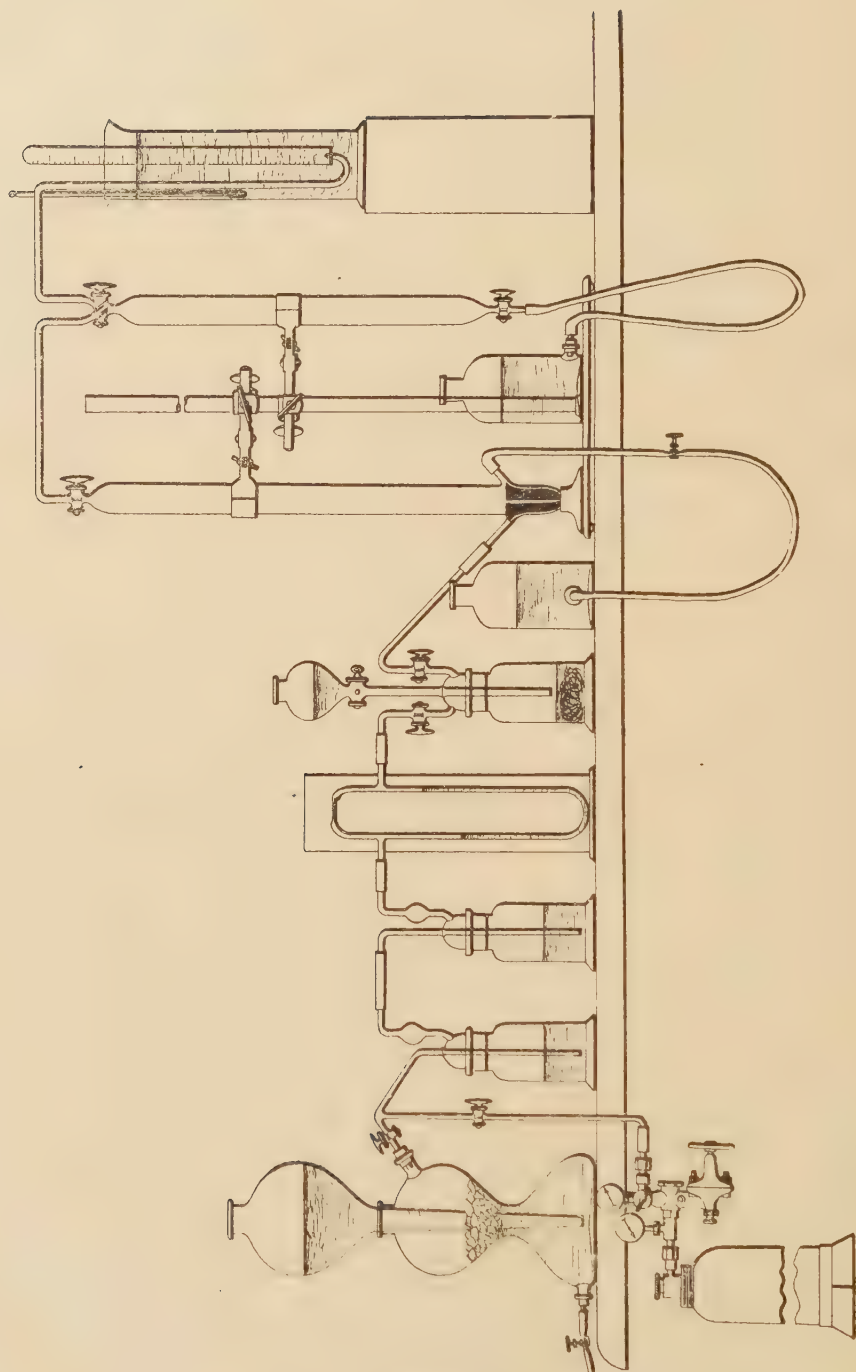


FIGURE 8.

le plus pur que nous avons pu préparer ou nous procurer, donnait toujours un petit volume d'un gaz non absorbable par le permanganate alcalin, constitué vraisemblablement par de l'azote dont le mécanisme de formation n'a pu être élucidé.

La présence de ce gaz nécessitait une correction supplémentaire, importante et délicate, que la technique précédente permet d'éviter.

Presque aussitôt que la solution d'acide nitreux a touché la laine, on voit celle-ci jaunir, les bulles de NO^2 la soulèvent à la surface du liquide, l'azote est entraîné à la fois par les vapeurs nitreuses et le gaz carbonique. Le gaz carbonique est retenu par l'alcali, NO^2 oxydé par le permanganate et l'acide nitrique ainsi formé, fixé par la soude (la solution absorbante est constituée par de la soude 20 % renfermant du permanganate 6 %).

Le réactif cité et le dispositif choisi nous ont permis de laver rapidement les grandes quantités de vapeurs nitreuses qui semblent avoir beaucoup gêné les expérimentateurs antérieurs (TROTMAN et WYCHE, MEYER et FIKENTSCHER, *loc.-cit.*).

L'appareil permet en effet, à la fois, de recueillir, laver, mesurer les gaz sans difficulté, par un simple jeu de robinets; de plus, le permanganate violacé vire au vert (manganate) dès qu'il y a encore des traces de gaz réducteur et constitue, de ce fait, un bon indicateur de fin de lavage.

Les lectures des volumes gazeux s'effectuent suivant les instructions classiques en usage dans la méthode de dosage de l'azote de DUMAS et les corrections de température et de pression sont apportées au moyen des abaques ou des tables relatives à ce gaz.

Nous avons fait les lectures tous les quarts d'heure.

Les courbes ci-dessous, où nous avons porté en abscisses les temps, en quart d'heures et en ordonnées les poids d'azote recueillis avec 1 gramme de laine sèche, représentent la marche du phénomène (fig. 9).

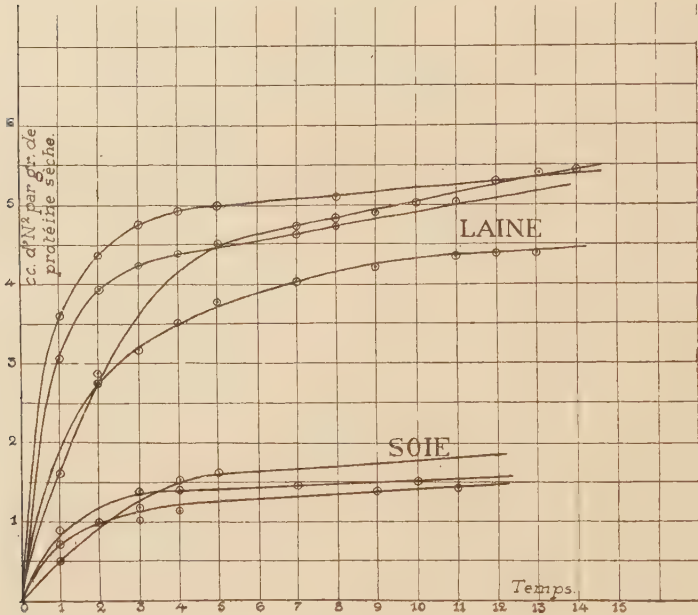


FIGURE 9.

Eu égard à la difficulté de la manipulation, les écarts entre plusieurs essais sont très faibles lorsqu'on opère avec une même matière première.

On observe, par contre, des différences nettes lorsqu'on passe d'un lot de laine à un autre. Les laines fines réagissent plus vite que les laines grossières, comme il y a lieu de s'y attendre; mais aussi les laines altérées par un traitement chimique trop énergique, qui est accompagné en général par une hydrolyse, dégagent plus d'azote. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

Dans tous les cas, on a une courbe à allure parabolique, qui montre que le dégagement d'azote est particulièrement intense au début de l'opération. Au bout de deux heures, le dégagement est si faible qu'on peut croire à un arrêt de la réaction. On peut expliquer ce phénomène grâce à une observation de Max DUNN et Carl SCHMIDT (1), qui ont montré, en effet, que la vitesse d'attaque de divers acides aminés aliphatiques, mesurée dans les mêmes conditions, était fonction de l'écartement du carboxyle et du groupe aminé; cette vitesse décroissant au fur et à mesure que l'écartement grandit.

L'action de l'acide nitreux sur la laine, dans les conditions expérimentales précédentes, ne se limite certainement pas à une action sur les groupements NH_2 libérant de l'azote, il y a très vraisemblablement formation d'un nitrosophénol sur la tyrosine; dans tous les cas, pour la laine et la soie, il semble que la tyrosine et la lysine soient les deux maillons les plus touchés, car on a toujours constaté une diminution du taux de ces deux amino-acides dans les produits d'hydrolyse de ces protéines traitées préalablement à l'acide nitreux (2).

(1) Max DUNN et Carl SCHMIDT. *Loc.-cit.*

(2) Détermination des NH_2 par l'acide nitreux:

SACHS et KORMANN. *Zeit. f. Analyt. Chemie*, 14, p. 380 (1875).

KÖNIG. *Chem. d. Mensch. Nahrung und Genussmittel*, 4 *Auflage*, t. III, p. 274.

VAN SLYKE. *Berichte*, 43-3, p. 3170, et 44-1, p. 1684; *Journal of Biol. Chem.*, t. VII, p. 34 (1910); t. IX, p. 185 (1911); t. X, p. 15 (1911), et t. XII, p. 275 (1912).

FISCHER. *Annalen*, t. CCCXXX, p. 177 (1905).

VAN SLYKE-BIRCHARD. *J. Biol. Chem.*, t. XVI, p. 39 (1914).

KLEIN. *J. Biol. Chem.*, t. X, p. 287 (1911).

DÜNN et SCHMIDT. *J. Biol. Chem.*, t. LIII, p. 401 (1922).

WRIGTH et WILSON. *J. Biol. Chem.*, t. LVI, p. 183 (1923).

PLIMMER. *J. Chem. Soc.*, t. CXXVII, p. 2651 (1925).

Exemple: M. DUNN et H. LEWIS. *J. Biol. Chem.*, t. XXXIX, p. 327 (1921).

Cf. Conférences de BLANCHETIÈRE et de MOREL. *Loc.-cit.*

Pour ces raisons, nous n'avons attaché aucun caractère absolu aux chiffres obtenus expérimentalement, mais nous pensons que cette méthode peut être utilisée avec fruit pour comparer deux protéines entre elles et surtout pour comparer à elle-même une protéine considérée sous divers états, ou à différents instants, lors d'un traitement industriel.

Les chiffres nettement plus faibles obtenus avec la fibroïne ou la soie grège, amènent tout naturellement à penser que, dans le cas de la soie, on a affaire à une molécule plus grosse ou plus fermée (structure cyclique) que dans le cas de la laine.

Il suffit, d'ailleurs, d'observer la différence d'action de la quinone et des diastases hydrolysantes, pour avoir de nouvelles confirmation de ce point de vue.

Nous trouverons, dans l'examen du gonflement de ces deux fibres, un argument de plus en faveur de cette opinion.

Il est évident que la méthode peut s'appliquer à la laine pour mesurer les altérations subies par cette fibre qui, comme on le sait, sont accompagnées d'une hydrolyse libérant des NH_2 , avec une intensité proportionnelle à celle de l'altération.

Les difficultés de la manipulation et la lenteur du dosage pourraient, à juste titre, être considérées comme s'opposant à l'utilisation pratique de la technique précédemment exposée, mais on peut remarquer qu'il n'est point besoin d'attendre vingt-quatre heures pour avoir le renseignement cherché. La comparaison des chiffres obtenus au bout d'une ou deux heures, avec une laine normale initiale et les échantillons de cette même laine en différents points du traitement, permet de se faire une idée très nette de l'intensité du dommage subi.

Nous avons mis à profit la précision de la méthode pour rechercher si l'action de la lumière n'entraînait pas un commencement d'hydrolyse de la laine.

Nous nous sommes adressés, pour cela, à des laines fines, venant directement de la tonte, épuisées à l'alcool, à l'éther, à l'eau distillée neutre, et séchées à l'air. Une portion fut conservée à l'abri de la lumière et l'autre soumise, en nappe mince, à l'action des rayons ultra-violets pendant vingt heures.

Sur chacun des lots, nous avons ensuite effectué le dosage, conformément au mode opératoire donné plus haut.

Les courbes ci-dessous, où sont rassemblés les chiffres obtenus, font ressortir très nettement une augmentation du taux de l'azote aminé primaire dans une laine insolée, vis-à-vis de la même laine non insolée (fig. 10).

Ce résultat est d'autant plus intéressant que l'on sait que l'action de la lumière est purement superficielle.

Au lieu d'effectuer le dosage sur la laine elle-même, on pourra le faire sur les liqueurs provenant de l'épuisement de cette dernière par l'eau ou sur les bains dans lesquels elle a été travaillée. Dans ce cas, on reviendra à la technique originale de Van SLYKE, plus rapide que celle que nous avons indiquée. Elle est plus précise que la méthode qui consiste à doser colorimétriquement les produits biurétiques qui passent en solution et même que la méthode de SÖRENSEN, lorsqu'on a affaire à des bains fortement colorés.

Il faut remarquer qu'une laine très fortement endommagée par une action alcaline ou acide énergique, mais bien lavée à l'eau distillée avant d'être soumise au dosage, ne donne pas de différence dans le taux d'azote aminé vis-à-vis de la même laine prise avant tout traitement, indice que la portion attaquée a été complètement solubilisée.

Cette remarque peut s'étendre à presque toutes les méthodes qui ont été proposées pour mesurer l'intensité des dommages d'une fibre, méthodes qui n'apportent plus que des indications qualitatives de valeur médiocre, dès que

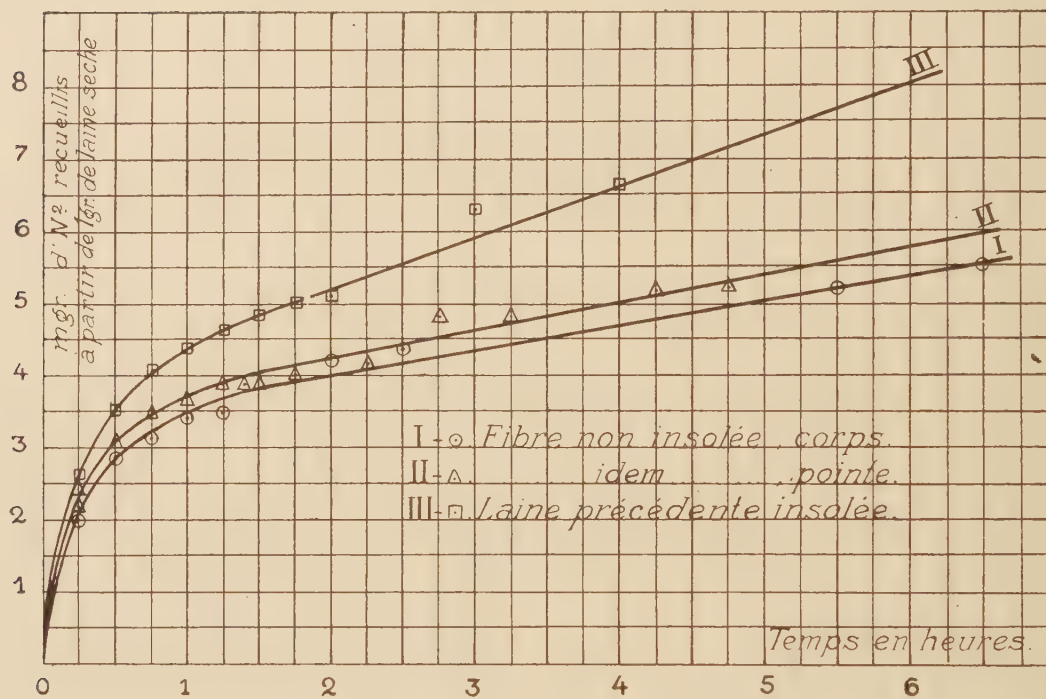


FIGURE 10.

l'échantillon a été bien lavé. On comprend ainsi pourquoi les méthodes microscopiques et dynamométriques ont conservé la faveur des techniciens pour l'évaluation précise de la qualité des produits manufacturés.

En résumé, nous dirons que, par traitement à l'acide nitreux, la laine donne naissance à un dégagement d'azote

que nous diviserons en deux portions : l'une, correspondant au dégagement vif du début et provenant de groupes aminés aliphatiques situés près d'un carboxyle; l'autre, correspondant au dégagement lent et régulier d'azoté après la deuxième heure, que nous rapportons à des groupes aminés aliphatiques situés loin du carboxyle.

Il y a, en même temps, formation de nitrosamine ou d'un nitrosophénol jaune, car on peut réussir la réaction de LIEBERMANN sur la laine passée en acide nitreux.

Il y a une diminution de poids notable dans quelques cas.

L'action de l'acide nitreux ne consiste donc pas dans un remplacement pur et simple d'un NH^2 par un OIL .

La méthode de dosage pourra servir à mesurer l'hydrolyse déterminée par une opération industrielle trop énergique, à condition d'opérer à la fois sur la fibre restante et sur le bain résiduaire et comparativement avec la marchandise avant tout traitement.

Nous avons d'ailleurs essayé de bloquer complètement les NH^2 et les NH susceptibles d'exister et nous nous sommes adressés pour cela à l'acétylation. Cette opération, qui a été l'objet d'un certain nombre de travaux et de brevets, fut réalisée par nous de la manière suivante : 10 grammes de laine, bien séchée par un courant d'air sec à 70° , furent mis dans un mélange préparé dix heures à l'avance et constitué par 20 cmc. d'anhydride acétique, 80 cmc. d'acétique glacial, 2 grammes d'acide sulfurique et 2 grammes de pyridine anhydre.

Lorsque l'imprégnation fut parfaite, nous avons chauffé deux heures au bain-marie vers 60° , en remuant lentement. Après refroidissement complet, nous avons essoré la laine pour la débarrasser de l'excès du liquide qui la bai-

gnait, puis l'avons lavée abondamment à l'eau distillée, enfin, nous l'avons laissée sécher à l'air.

Le produit obtenu est assez brillant, présente un toucher craquant, ne se colore pas du tout dans les solutions aqueuses de quinone et ne dégage pas du tout d'azote par traitement à l'acide nitreux.

TROISIÈME PARTIE

GONFLEMENT

Il est d'observation courante qu'un certain nombre de corps, plongés dans des liquides appropriés ou dans leur vapeur, fixent des quantités variables de liquide en modifiant leurs dimensions propres.

On dit que ces corps « gonflent », mais il n'y a de gonflement véritable que lorsque l'absorption de liquide s'accompagne d'une variation du volume du corps absorbant (1).

L'observation précédente a été faite depuis fort longtemps dans le cas des fibres textiles, car CHEVREUL (2), PERSOZ (3), BOLLEY (4) en font mention dans leurs ouvrages déjà anciens (5).

Ces phénomènes de gonflement ont été étudiés avec grande attention dans ces dernières années et leur étude s'est révélée féconde, tant au point de vue théorique que pratique. L. MEUNIER (6) a dressé, récemment, un tableau complet de la question du gonflement de la peau, fonda-

(1) FREUNDLICH. *Kapillar Chemie*.

(2) CHEVREUL. *Cours de Chimie appliquée à la teinture* (1838).

(3) PERSOZ. *Traité de l'Impression*, Paris (1846).

(4) BOLLEY. *Färbetheorie*, Zurich (1859), cité par Justin MUELLER.

(5) Cf. Anecdote rapportée par LAGACHE H., *T. I. B. A.* (1923), t. I, p. 39.

(6) L. MEUNIER. *Revue générale des Colloïdes*, p. 97 (avril 1924).

mentale dans les diverses opérations de l'industrie de la tannerie.

La plupart des travaux ont trait à la physiologie et à la biologie (1) et ont conduit à des conclusions remarquables par leur originalité.

Mais le gonflement des fibres textiles dans les liqueurs aqueuses offre un intérêt technique immédiat, indiscutable, et a conduit à les considérer comme des colloïdes lyophiles passant à l'état de gel par absorption d'eau.

Cette gélification provoque une distension intermoléculaire qui entraîne une modification profonde des propriétés physiques (et même chimiques dans quelques cas) et il est facile de concevoir que la teinture, l'impression, la charge, le mordantage et l'apprêt soient influencés directement par l'état de gonflement de la fibre; la surface active de la fibre étant accrue, l'absorption et la diffusion peuvent jouer avec une intensité beaucoup plus accusée (ZACHARIAS (2), DREAPER (3), SCHWALBE (4), J. MUELLER, BINZ (5), PELET-JOLIVET (6).

FREIBERGER (7) insiste sur la nécessité d'un gonflement marqué et surtout uniforme des fibres, avant la teinture proprement dite, si l'on veut obtenir un bon unisson.

HALLER (8) montre l'influence du gonflement de la fibre

(1) Par exemple: EDEMA and Nephritis FISCHER.

(2) ZACHARIAS. *Théorie der Färborgänge*, Berlin (1908), p. 272, 282, 301; *Färber Zeitung*, t. XII, p. 149, 165 (1901).

(3) DREAPER. *Chemistry and Physics of Dyeing* (1906).

(4) SCHWALBE. *Färbe théorien*, p. 114 et 115.

(5) BINZ. Cf. PELET, JOLIVET et TRAUBE, *Koll. Beihefte*, t. III, p. 237 (1911-1912).

(6) PELET, JOLIVET. *Théorie des Färbeprozesses*, Dresde (1910).

(7) FREIBERGER. *Mell. Textilberichte*, p. 84 (1921); Cf. ROESTEL, *Textilberichte*, p. 228 (1926); *Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie* (1924).

(8) HALLER. *Melliand Textilberichte*, t. VI, p. 669 (1925).

dans la migration de la matière colorante et de l'épaississant à l'intérieur de la fibre au cours du vaporisation d'impression.

C'est à Justin MUELLER (1) que revient le mérite d'avoir insisté, le premier, sur l'importance de ces phénomènes dans l'industrie des textiles. Ce chimiste estime que les phénomènes de gonflement ne peuvent être englobés dans les données générales de la chimie colloïdale et il propose, d'accord avec SCHELL, de leur donner un nom spécial, celui de « turgoïdes », et de les étudier à part.

« Les turgoïdes, dit-il, sont des corps solides et tout particulièrement des corps organisés qui, au contact de l'eau ou des liqueurs aqueuses, se gonflent, c'est-à-dire s'hydratent, sous certaines conditions, sans se dissoudre... Les fibres textiles deviennent turgescentes par action de l'eau à une température déterminée, mais surtout par addition d'alcalis ou d'acides. »

Le terme de « turgoïde » ne semble pas s'être diffusé. On peut se demander, en effet, jusqu'à quel point l'assertion de Justin MUELLER, suivant laquelle la chimie colloïdale ne peut rendre compte des phénomènes de gonflement des fibres textiles, est justifiée et même si la chimie classique ne suffit pas à expliquer ce phénomène. LOEB semble avoir résolu cette question par l'affirmative, dans le cas des protéines; nos résultats sur la laine et la soie se rapprochent beaucoup, à ce point de vue, de ceux de ce savant.

(1) Justin MUELLER. *La Turgométrie* (DUNOD, 1917); *Koll. Zeit.*, t. xxxvii, p. 239 (1925-2); *Revue générale des Colloïdes*, p. 2 (1924); *Chem. Zeity*, p. 845 (1911).

THÉORIES DU GONFLEMENT.

Nous venons de voir que, d'après Justin MUELLER, la turgescence des fibres était un phénomène limité; mais on peut considérer également le gonflement comme le stade préliminaire de la dispersion, dans les cas où le corps mis à gonfler peut fixer des quantités illimitées de liquide (cellulose dans le réactif de SCHWEITZER, coton-poudre dans le mélange alcool-éther).

De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de ce gonflement, mais il n'en est aucune qui s'applique à la généralité du phénomène.

KATZ (1) voit, dans les substances amorphes gonflables, des liquides sous-refroidis de très haute viscosité et, dans le gonflement, une dissolution solide résultant du mélange du liquide de gonflement et du liquide de viscosité élevée. L'étude des tensions des vapeurs en équilibre avec les corps gonflables, des chaleurs de gonflement, des contractions de volume, lui montra, en effet, que les corps gonflables à l'eau suivent les lois des solutions concentrées idéales.

Cette hypothèse a l'avantage de faire ressortir le passage graduel du gonflement limité à la dissolution, mais l'inconvénient de ne point rendre compte facilement des brusques variations de gonflement pour de faibles variations de concentrations des solutions.

TOLMAN et STEARN (2) supposent que toutes les particules colloïdales étant chargées d'électricité de même signe se repoussent électrostatiquement, d'où une augmentation

(1) KATZ. Cf. *Kolloid Beiheft* (1917-1918), p. 182, et *Kolloid Zeitschrift*.

(2) TOLMAN et STEARN. *J. Am. Chem. Soc.*, t. **xxxx-1**, p. 264 (1918).

du volume des poches limitées par ces particules, et qui renferment le liquide de gonflement. Les variations de gonflement dans des solutions diverses ne seraient donc que la conséquence des variations de charges provoquées par les ions existant dans ces solutions.

La théorie la plus séduisante, *dans le cas des protéines*, est celle de l'ionisation de PROCTER et WILSON, sur laquelle nous reviendrons; mais, comme la précédente, elle rend nécessaire l'existence d'ions dans le liquide et elles ne peuvent s'appliquer, ni l'une ni l'autre, aux milieux non ionisants (hydrocarbures et nombreux liquides organiques).

Pour FISCHER (1) un corps gonflable, comme la gélatine, est une substance chimique dont le degré de polymérisation varie avec la température, la réaction et la composition du milieu extérieur. Le degré de polymérisation conditionne le rayon des particules, c'est-à-dire leur faculté de s'hydrater, qui est maximum lorsque les particules ont un diamètre moyen.

BARY (2) se rallie à l'hypothèse d'une dissolution du liquide dans le colloïde considéré comme solvant, le liquide pénètre par diffusion dans la gelée comme un sel dans le liquide qui le dissout. La diffusion est réglée par le sens de la tension superficielle de contact. Cette théorie conduit à admettre que la matière colloïdale est homogène et qu'une gelée est un système qui peut n'être formé que d'une seule phase.

La comparaison de la théorie avec l'expérience, dans l'étude de la vitesse du gonflement des matières colloïdales

(1) FISCHER. *J. Am. Chem. Soc.*, t. xxx-1, p. 303 (1918), et nombreux articles dans le même périodique.

(2) BARY. *Les Colloïdes*, Paris, DUNOD (1922).

par les liquides, révèle à BARY (1) un désaccord très grand, ce qui apporte un appui à la théorie d'après laquelle le gonflement est un travail progressif de dépolymérisation de la matière colloïdale, accompagné de solvatisation. La double propriété, exigée d'un liquide de gonflement, d'être soluble dans le colloïde et de pouvoir se combiner avec lui, explique l'efficacité des milieux de gonflement complexes remplaçant les liquides purs.

Ce court exposé, très incomplet, indique cependant toute la difficulté du problème du gonflement et l'insuffisance de chacune des théories considérées isolément.

HOFMEISTER (2) a le premier donné une méthode pour déterminer le degré de gonflement basé sur la mesure de l'augmentation de poids du corps étudié; de nombreux auteurs (Van BEMMELEN, ZSIGMONDY, STEVENSON, BACHMANN, etc.) ont perfectionné la technique originale dans des cas particuliers.

Ce procédé, qui a l'avantage de la simplicité, présente quelques inconvénients, notamment dans les cas où le corps est très poreux et retient, par capillarité, une proportion notable de liquide.

On peut tourner cette difficulté par mesure directe de la variation de volume de l'absorbant à l'aide de la méthode des hauteurs de sédimentation ou méthode des hauteurs de dépôt de FISCHER (3).

La mesure des pressions de gonflement par l'appareil de POSJNAK (4) est théoriquement précise, mais délicate et peu pratique.

(1) BARY. « Le gonflement des matières colloïdales », *Revue générale des Colloïdes*, 4^e année, n^o 37, p. 322 (nov. 1926).

(2) HOFMEISTER. *Archiv. f. Exp. Path.*, t. XXIV, p. 247 (1888), et t. XXVII, p. 395 (1890).

(3) FISCHER et MOORE. *Koll. Zeit.*, t. v, p. 197 (1901).

(4) POSJNAK. *Koll. Chem. Beihefte*, t. III, p. 417 (1912).

OSTWALD (1), s'appuyant sur le fait que lorsque des particules colloïdales gonflent au sein d'un liquide elles modifient la viscosité de ce dernier, suit le gonflement par des mesures de viscosité.

BÉLOEFF (2) renverse le mode opératoire d'OSTWALD.

Le procédé, repris et très perfectionné par von HAHN (3) consiste à mesurer le volume du liquide dont on veut déterminer le pouvoir gonflant qui s'écoule dans un temps donné, par un orifice percé dans le corps étudié. La section de l'orifice varie avec le gonflement et entraîne donc des débits variables.

La détermination du degré de gonflement peut se faire par mesure des variations de longueur dans les cas où l'échantillon se présente sous forme de fils ou peut être mis facilement sous cette même forme (4).

REINKE (5) suit le gonflement d'une laminaria en appréciant la variation de son épaisseur par les mouvements d'un piston reposant sur une lame du corps à l'étude, mouvements amplifiés par un jeu simple de leviers (œdomètre). THIESSEN et CARIUS (6) ont rendu la méthode d'une extrême sensibilité pour l'examen des gonflements peu accusés.

Lorsque la matière présente une certaine résistance à l'écrasement, en même temps qu'une épaisseur suffisante, on peut avoir recours à des jauges d'épaisseur à pression constante, comme celle de RANDALL et STICKNEY, utilisée par WILSON et GALLUN (7).

(1) OSTWALD. *Pflüger Archiv.*, t. CVIII, p. 586 (1905).

(2) BELOEFF. *Bioch. Nachr.*, t. CXXXX, p. 543 (1923).

(3) VON HAHN. *Koll. Zeit.*, t. XXXV, p. 215 (1924).

(4) Cf. par exemple OSTWALD. *Manipulation de Chimie colloïdale*.

(5) REINKE, Cf. THIESSEN. *Koll. Zeit.*, t. XXXVII, p. 406 (1925-2).

(6) THIESSEN et CARIUS. *Koll. Zeit.*, t. XXXVI, p. 245 (1925).

(7) Cf. L. MEUNIER. *Loc.-cit.*

On peut enfin effectuer quelques déterminations en considérant les modifications des propriétés optiques (MATHIESEN) (1) et les variations de conductivité électrique (Wo PAULI) (1) qui accompagnent le phénomène de gonflement dans de nombreux cas.

MESURE DU GONFLEMENT DE LA LAINE

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'essais systématiques sur le gonflement de la laine; c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de cette question. Nous nous sommes d'abord préoccupés de mettre sur pied une méthode de mesure du gonflement de cette fibre.

L'irrégularité de la section de la fibre de laine, sa structure ondulée, frisée, écaillée, ne se prêtent pas à des mesures directes des variations de dimensions linéaires, d'ailleurs peu accusées dans la majorité des cas.

Il n'est donc pas étonnant que les auteurs qui ont entrepris la détermination du gonflement de la laine en utilisant ces mesures n'aient abouti à aucun résultat (travaux de HARRISON) (2).

1° Nous avons essayé, en premier lieu, la méthode de sédimentation : dans ce but, nous avons mis un même poids de poudre de laine (Etablissements GOURBEYRE, de Montreuil), péalablement lavée à l'alcool, à l'éther, à l'eau distillée et séchée à l'air, dans des tubes identiques, gra-

(1) Cf. LUERS. *Kolloid Zeitschrift*, p. 1 (1921).

(2) HARRISON. *Second Report on Colloid Chemistry*, London (1919), p. 65.

dués et calibrés, en présence de liquides aqueux à réactions différentes; nous avons agité, puis laissé reposer. La laine se mouille irrégulièrement, le dépôt se fait mal, les écarts enregistrés sont extrêmement petits vis-à-vis de ceux obtenus, dans les mêmes conditions, avec de la poudre de gélatine, et on peut les rapporter aux erreurs expérimentales. Aussi avons-nous rejeté cette méthode, d'autant plus volontiers que nous ignorons tout des traitements par lesquels était passée la laine pour être amenée à l'état de poudre.

2° Nous avons expérimenté alors le turgomètre de Justin MUELLER (1). Cet appareil, qui a donné à son auteur des résultats intéressants dans le cas du coton, fournit, comme on le sait, une indication de la grandeur relative du gonflement d'une fibre, au moyen de la mesure de la contraction qui accompagne ce gonflement. L'élasticité naturelle des fils de la laine rend la méthode d'un emploi délicat; d'autre part, les écarts enregistrés entre les « degrés turgométriques » sont insignifiants, à moins d'avoir recours à des températures élevées ou à des concentrations en acides et alcalis notables.

3° Nous sommes alors revenus à la vieille méthode de pesée de HOFMEISTER, modifiée par KNOEVENAGEL, expérimentée avec plein succès, dans le cas des poudres de peau, par MEUNIER et CHAMBARD, grâce à l'élimination totale de l'eau de capillarité (2).

Après quelques essais préliminaires, nous nous sommes

(1) Justin MUELLER. *Loc.-cit.*

COLLINS et WILLIAMS. *Text. Inst.*, 14-287 T (1923).

(2) HOFMEISTER. *Loc.-cit.*

KNOEVENAGEL. *Kolloid Beihefte*, 1921, 1922, 1923, etc.

COWARD et SPENCER. *Textile Institute*, t. XIV, p. 28 T (1923).

MEUNIER et CHAMBARD. *J. Soc. Leather Trade Chem.*, t. IX, p. 200 (1925).

arrêtés au mode opératoire suivant, que nous avons adopté pour nos déterminations.

L'échantillon (flotte, carré d'étoffe, mouchet), d'un poids voisin de deux grammes, préalablement mis à gonfler pendant un temps suffisant dans le liquide à l'étude, est placé sur une plaque de porcelaine percée de trous fins, disposée elle-même sur un rouleau de toile métallique occupant le fond d'un tube de centrifugeuse.

Le tube étant soigneusement bouché, on élimine l'eau de capillarité, retenue en quantité importante, par une centrifugation de cinq minutes à 2.500-3.000 tours (rayon de giration des échantillons : 14-15 centimètres).

On essuie le tube extérieurement et on le pèse. On enlève l'échantillon et pèse à nouveau pour avoir, par différence, le poids de la fibre gonflée. L'expérience nous a montré que, dans les essais en grande série, on pouvait gagner beaucoup de temps, sans risque d'entraîner d'erreur appréciable, en déterminant le poids de la fibre gonflée après transvasement des échantillons dans des pèse-filtres tarés, à condition, évidemment, que cette dernière opération soit effectuée vivement.

Le poids sec à l'absolu des échantillons peut se déduire du poids brut initial, connaissant le taux d'humidité de la laine en expérience, mais il est plus précis de le déterminer à la fin de l'essai, après lavage prolongé des échantillons gonflés, à l'eau distillée, et dessiccation à 105° à l'étuve électrique.

Comme nous avons généralement opéré avec des liquides aqueux, nous n'avons jamais desséché la laine avant les expériences de gonflement, car des essais spéciaux nous ont révélé qu'une action prolongée de la chaleur sèche faisait tomber le pouvoir de gonflement de la laine d'une manière assez notable.

Le procédé décrit est simple, rapide, précis, mais il présente l'inconvénient de ne pouvoir s'appliquer à des températures qui diffèrent notablement de la température ambiante; cela est regrettable, car il est vraisemblable qu'on aurait quelques renseignements précieux sur le rôle important que joue la température dans les phénomènes de teinture, notamment dans le cas des tissus mixtes.

Voici, sous forme de tableau, les résultats de quelques expériences qui feront ressortir la constance de la méthode :

TABLEAU I.

Matière première : filés de laine blanchis au soufre (donc acides).

Température : 18° C.

Liquide de gonflement : eau distillée.

a) Après vingt-quatre heures d'immersion :

N°	Poids brut	Gonflé	Poids sec	Eau	Gonflement	
1	2.479	3.102	2.209	0,893	40,4 %	} M=40,1 %
2	2.540	3.165	2.263	0,902	39,8 %	
3	2.620	3.269	2.334	0,935	40 %	
4	2.429	3.038	2.164	0,874	40,3 %	

b) Après quarante-huit heures d'immersion :

1	2.479	3.096	2.209	0,887	40,1 %	} M=40,1 %
2	2.540	3.172	2.263	0,909	40,1 %	
3	2.620	3.263	2.334	0,929	39,8 %	
4	2.429	3.035	2.164	0,871	40,2 %	

TABLEAU II.

Laines blanches épuisées à l'acétone, puis lavées à l'eau distillée. Mises à gonfler dans l'eau distillée.

a) 15-18° :

N°	Poids brut	Gonflé	Poids sec	Eau	Gonflement	
1	1.986	2.583	1.765	0,818	46,2 %	M = 46,4 %
2	2.114	2.756	1.879	0,877	46,6 %	
3	1.991	2.595	1.770	0,825	46,5 %	

b) 20-22° :

1	1.985	2.618	1.765	0,853	48,2 %	M = 48,5 %
2	2.070	2.738	1.840	0,898	48,7 %	
3	2.002	2.641	1.778	0,863	48,5 %	
4	1.977	2.610	1.757	0,853	48,5 %	
5	1.970	2.599	1.751	0,848	48,4 %	
6	2.033	2.681	1.807	0,874	48,4 %	
7	1.929	2.557	1.715	0,842	49 %	

Dans le but de comparer les gonflements que subit la laine lorsqu'on l'immerge dans un liquide ou qu'on la soumet à l'action de la vapeur, nous avons fait une série de déterminations qui sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Laine blanchie, lavée à fond après dégraissage, séchée à 100°, refroidie dans le vide sec, puis mise dans le liquide organique pur, neutre, anhydre.

N°	Nature du liquide	Poids sec	Poids gonflé	Gonflement
1	Benzaldéhyde	2.182	2.635	20,7 %
2	Nitrobenzène	2.158	2.559	18,5 %
3	Aniline	2.263	2.724	20,4 %
4	Acétone	2.180	2.521	15,6 %
5	Tétrachlorure de carbone.	2.115	2.512	18,7 %
6	Acétate d'éthyle	2.243	2.653	18,3 %
7	Benzène	2.299	2.736	19 %
8	Trichloroéthylène	2.231	2.463	10,3 %
9	Alcool	2.192	2.978	35,7 %

Les chiffres précédents sont en désaccord avec ceux obtenus par KING dans les vapeurs ; ces derniers sont inférieurs à ceux que nous avons observés par immersion de la laine dans les liquides.

La différence est particulièrement accusée dans le cas du benzène, le chiffre trouvé par KING dans la vapeur étant inférieur à 0,5 % (1).

FIXATION DES ACIDES PAR LA LAINE.

Nous avons dit plus haut que, seule, la théorie de PROCTER et WILSON permettait d'expliquer d'une façon satisfaisante, au double point de vue qualitatif et quantitatif, le gonflement des protéines, ou, plus précisément, les variations de ce même gonflement.

Avant d'étendre cette théorie au cas de la laine, il est nécessaire de procéder à un bref examen des travaux relatifs à la fixation des acides et des bases par cette fibre.

STÉPANOR, VIGNON (2) montrèrent que la laine prend, proportionnellement, plus d'acide dans les solutions diluées que dans les solutions concentrées. J. WALKER et J. APPELYARD ont signalé que l'absorption des acides par la soie dépend de la force et de la constitution des acides.

KNECHT et APPELYARD (3) admettent qu'il se forme une combinaison chimique, car, par lavage, une partie de l'acide est éliminée sous forme de sel ammoniacal.

FORT et LLOYD (4) notent que pour tous les acides, sauf $(\text{COOH})_2$, la proportion d'acide fixée n'augmente plus

(1) KING. *Textile Institute*, t. xvii, p. 53 T (1926).

BARKER et KING. *Textile Institute*, t. xvii, p. 68 T (1926).

(2) VIGNON. *Lab. d'Etudes de la Soie*, vol. xiii (1906-1907).

(3) KNECHT et APPELYARD. *J. Soc. Chem. Ind.*, t. vii, p. 621 ; *J. Soc. Dyers and Col.*, p. 104 (1888).

(4) FORT et LLOYD. *J. Soc. Dyers and Col.*, t. xxx, p. 5 (1914).

pour des teneurs supérieures à 10-11 % des solutions; les quantités d'acides retenues après lavage à l'eau froide conduisent à donner aux complexes formés des formules comme :



L'eau chaude dissocie ces composés; leurs formules sont changées et deviennent :



MILLS et TAKAMINE, KNECHT, FURSTENHAGEN et AP-
PLEYARD, GELMO-SUIDA, VORLAENDER, apportèrent des confirmations à ces diverses expériences, mais le travail le plus complet est assurément celui de V. GEORGEVICS (1).

Ce chimiste, après avoir apporté le plus grand soin à purifier la laine destinée à ses expériences, étendit à l'adsorption d'un très grand nombre d'acides la formule proposée, en 1859, par BOEDEKER pour la terre arable :

$$\frac{\sum_{i=1}^x C_i}{C_2} = K \quad \begin{array}{ll} C_1 & \text{concentration dans la fibre} \\ C_2 & \text{— le bain} \end{array}$$

On voit qu'en faisant $x = 1$ on retombe sur la loi de HENRY.

Prenant les valeurs moyennes obtenues pour x , GEORGEVICS constate que ce facteur est très grand pour les acides forts, très petit pour les acides faibles.

Dans le cas des acides pour lesquels x est petit, le phénomène se rapprocherait d'une simple dissolution, l'acide se répartit uniformément à l'état de solution solide; si, au contraire, x est grand, il y a adsorption.

(1) GEORGEVICS. *Monatshefte* (1911 et années suivantes); *Zeit. Physik. Chem.*, t. LXXXIII, p. 269 (1913).

GEORGEVICS et DIETL. *Zeit. Physik. Chem.*, t. LXXXVII, p. 669 (1914).

La sorption de GEORGEVICS serait la somme de cette dissolution et de cette adsorption. GEORGEVICS ne voit pas dans l'adsorption un simple phénomène d'adhésion superficielle, mais un commencement de réaction chimique. Pour lui, les courbes d'adsorption conduisent, par continuité, aux courbes anguleuses que donneraient les actions chimiques ordinaires, et la sorption peut servir de mesure à l'affinité chimique.

FREUNDLICH a proposé, après avoir étudié un grand nombre d'adsorptions, l'équation empirique classique :

$$\frac{x}{m} = A \cdot C^p$$

x = quantité fixée par l'adsorbant
 m = masse de l'adsorbant
 C = concentration de l'adsorbé
 A et p = constantes

Cette formule présente, comme le font remarquer judicieusement AUDUBERT et Mlle QUINTIN (1), une élasticité extraordinaire.

$p = 0$ on a la loi des proportions définies
 $p = 1$ on revient à la loi de HENRY

Cette trop grande généralité est devenue un inconvénient, car elle a conduit à considérer comme équilibre d'adsorption le résultat de la superposition d'effets tant physiques que chimiques.

La question n'est pas résolue dans sa généralité; mais, dans le cas des protéines, qui nous intéresse plus spécialement, il semble établi, par J. LOEB, que les réactions chimiques jouent un rôle très important.

C'est ainsi qu'on a pu baser sur le phénomène des équilibres de membrane de DONNAN, toute une chimie-physique des protéines et développer une théorie mathématique des propriétés colloïdales tout à fait séduisante.

(1) R. AUDUBERT et M^{lle} QUINTIN. *Journal de Chimie Physique*, t. XXIII, p. 176 (1926).

Parmi les propriétés qui sont influencées de la même manière par les acides et les bases : charge électrique, pression osmétique, gonflement, viscosité, stabilité des solutions, etc., une seule, le gonflement, pouvait se prêter à une vérification expérimentale dans le cas de la laine.

THÉORIE DU GONFLEMENT DE PROCTER ET WILSON

En 1900, DONNAN (1) publia une théorie originale de l'équilibre qui s'établit entre deux solutions d'électrolytes séparées par une membrane perméable à toutes les substances présentes, sauf à un seul ion.

Malgré quelques critiques de détail (HÜCKEL) (2), la théorie est encore généralement admise aujourd'hui.

C'est le grand mérite de PROCTER et WILSON d'avoir étendu ces considérations à l'étude du gonflement de la gélatine.

Leur théorie repose sur deux hypothèses :

1° Les acides donnent, avec les protéines, des sels très fortement, sinon complètement ionisés.

2° Le gel joue le rôle d'une membrane à laquelle on peut appliquer l'équilibre de DONNAN.

Se basant sur ces deux théories, PROCTER et WILSON (3)

(1) DONNAN. *Zeit. f. Elektro.*, t. XVII, p. 572 (1911).

(2) HÜCKEL. *Koll. Zeit.*, tome du « Jubilé de Zsigmondy », p. 204 (1925).

(3) PROCTER. *J. Chem. Soc.*, t. CV, p. 313 (1914).

PROCTER et WILSON. *J. Chem. Soc.*, t. CIX, p. 307 (1916).

ont déterminé théoriquement et expérimentalement, dans le cas de la gélatine immergée dans des solutions d'acide chlorhydrique de concentration variant de $P_H=1$ à $P_H=5$:

a) Quelles étaient, à l'équilibre, les quantités d'acide, fixées par la gélatine à l'état de chlorure, retenues par la gélatine à l'état de solution, et enfin restant dans la liqueur externe.

b) Quels étaient, à l'équilibre, les états de gonflement de la gélatine.

Les résultats prévus par la théorie ont été parfaitement vérifiés par l'expérience et, au point de vue du gonflement, ils sont résumés par une courbe présentant un maximum très accusé pour une concentration en HCl , à l'équilibre, correspondant à $P_H=2,6$. Les travaux de PROCTER et WILSON ont été complétés par LOEB (1) qui a montré que, pour les valeurs de $P_H=4,7$, la gélatine ne possédait aucune affinité pour les acides et les bases et que, conséquemment, elle montrait un minimum de gonflement très net (point iso-électrique).

(1) J. LOEB. Travaux résumés dans les deux ouvrages: *Les Protéines*, traduction H. MOUTON, Paris (1924), et *La Théorie des phénomènes colloïdaux*, Paris (1925).

GONFLEMENT DE LA LAINE DANS LES LIQUEURS - TAMPONS

A la suite des travaux de PROCTER et WILSON et de LOEB, il était naturel de chercher si leurs conclusions s'appliquaient à la laine (1).

Dans une première série d'expériences préliminaires, nous avons simplement mesuré le gonflement, pour cent en poids, d'une laine, dans des liqueurs de différents PH, nous avons, dans ce but, immergé pendant quarante-quatre heures des flottes ou des sergés de laine (dégraissés, lavés aux acides, blanchis au gaz sulfureux, lavés à fond à l'eau distillée; teneur en cendres inférieure à 0,15 %) dans 100 cmc. des liqueurs-tampons de CLARK et LUBS, identiques à celles qui sont habituellement employées dans l'établissement des échelles colorées. Les échantillons ont été ensuite centrifugés, puis pesés, comme il a été dit antérieurement. Les résultats obtenus ont été consignés dans les deux tableaux et dans les courbes ci-dessous (fig. 11-12).

(1) Teinture de la laine et PH :

PELET-JOLIVET. *R. g. m. c.*, 12-97 (1908).

SPEAKMAN. *J. Soc. Dyers and Col.*, 40-208 (1924); *J. Soc. Dyers and Col.*, 41-172 (1925).

REINMUTH et GORDON. *Ind. and Eng. Chem.*, 15-818 (1923).

BRIGGS et BULL. *J. Phys. Chem.*, t. XXVI, p. 845 (1922).

ELÖD. *Zeit. f. angew. Chem.*, t. XXXIII, p. 1112 (1925); *Mel-
liand Textilberichte*, t. VI, p. 742 (1925); *Zeit. f. angew.
Chem.*, t. XXXIV, p. 837 (1926).

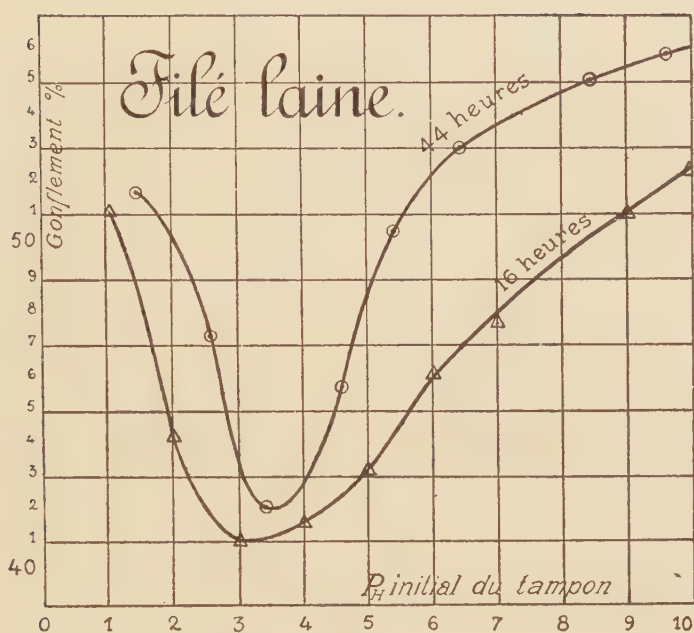


FIGURE 11.

Température : 18°.

Durée : quarante-quatre heures.

1° FILÉS.

N°	pH initial	Poids brut	Gonflé	Sec	Eau	Gonflement
1	1,4	2.126	2.758	1.818	0,940	51,7 %
2	2,6	2.095	2.641	1.790	0,851	47,4 %
3	3,4	2.107	2.561	1.802	0,759	42,1 %
4	4,6	2.100	2.618	1.795	0,823	45,8 %
5	5,4	2.114	2.724	1.809	0,915	50,5 %
6	6,4	2.074	2.714	1.773	0,941	53 %
7	8,4	2.046	2.715	1.749	0,966	55,1 %
8	9,6	2.085	2.771	1.783	0,988	55,8 %

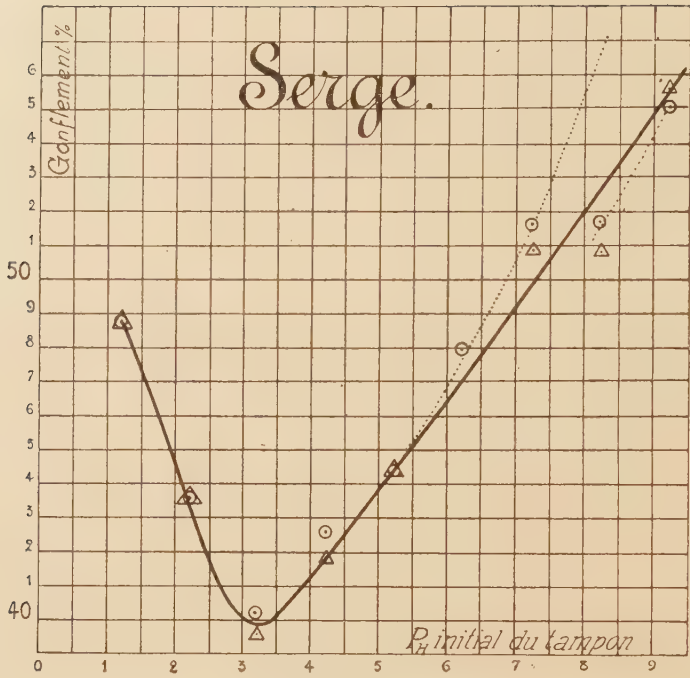


FIGURE 12.

Température : 15-18°.

Durée : 40 heures.

2° SERGÉS :

N°	PH initial	Poids brut	Gonfle	Sec	Eau	Gonflement
1	1,2	2.271	2.971	1.993	0,978	48,9 %
			2.969		0,978	48,9 %
2	2,2	2.364	2.940	2.045	0.895	43,7 %
			2.940		0,895	43,7 %
3	3,2	2.197	2.756	1.965	0,791	40,2 %
			2.742		0,777	39,6 %
4	4,2	2.047	2.576	1.806	0.770	42,6 %
			2.563		0,757	41,9 %
5	5,2	2.167	2.735	1.893	0.842	44,4 %
			2.736		0,843	44,4 %
6	6,2	1.985	2.561	1.730	0.831	48 %
			2.804		0,956	51,7 %
7	7,2	2.123	2.790	1.848	0.942	50,9 %
			2.565		0,875	51,7 %
8	8,2	1.948	2.550	1.690	0.860	50,8 %
			2.962	1.909	1.053	55,1 %
9	9,2	2.183	2.970		1.061	55,6 %

L'examen des courbes révèle l'existence d'un minimum nettement accusé entre $P_H=3$ et $P_H=4$. C'est donc dans cet intervalle qu'on doit rencontrer le point isoélectrique.

SPEAKMAN (1), dans une étude intéressante du caractère amphotère de la laine, avait essayé déjà de fixer la position du point isoélectrique de cette fibre; il employait, dans ce but, une méthode, imaginée par LOEB, qui consistait à déterminer le point à partir duquel la protéine se combine aux acides (acide choisi : l'acide ferrocyanhydrique, facile à déceler par les sels de fer). Ce point n'est pas le point isoélectrique précis et la valeur 4,8 trouvée par SPEAKMAN est vraisemblablement approchée par excès.

On pourra s'étonner de la divergence assez grande qui existe entre le chiffre obtenu par SPEAKMAN et celui que nous venons d'obtenir : 3,6 environ. Cette différence peut tenir :

1° A ce que, comme nous venons de le dire, les protéines se combinent aux acides déjà à un P_H supérieur à celui qui correspond au point isoélectrique.

2° A ce que le point isoélectrique varie avec la nature de l'échantillon.

Si, en effet, 4,7 est, par exemple, le point isoélectrique généralement admis pour la gélatine, on a néanmoins trouvé des valeurs nettement différentes, allant de 4,4 à 5,55, suivant la qualité des gélatines.

Le tableau ci-dessous et la courbe ci-contre, établis avec une laine brute, simplement dégraissée à la benzine, montrent que cette différence se manifeste également avec la laine (fig. 13).

(1) SPEAKMAN. *Loc.-cit.*



FIGURE 13.

N°	PH initial	PH final	Poids brut	Gonflé	Sec	Eau	Gonflement
1	3,2	3,6	2.216	2.810	1.977	0,833	42,2 %
2	3,6	4	2.185	2.748	1.939	0,809	41,7 %
3	3,8	4,1	2.358	2.969	2.094	0,875	41,7 %
4	4	4,2	2.382	2.993	2.115	0,878	41,5 %
5	4,2	4,4	2.369	2.973	2.103	0,870	41,3 %
6	4,4	4,4	2.297	2.878	2.040	0,838	41,1 %
7	4,6	4,6	2.221	2.773	1.972	0,801	40,6 %
8	4,8	4,8	2.208	2.754	1.960	0,794	40,6 %
9	5	5	2.270	2.840	2.015	0,825	40,8 %
10	5,2	5,2	2.508	3.160	2.227	0,933	41 %
11	5,4	5,4	2.154	2.701	1.912	0,789	41,25 %

GONFLEMENT DE LA SOIE DANS LES LIQUEURS TAMPONS (1).

Nous avons cherché à situer le point isoélectrique de la soie au moyen du minimum de gonflement. Nous nous sommes adressés pour cela à une trame cuite bien décreusée, bien lavée, et nous avons opéré comme nous l'avons indiqué plus haut avec la laine, sauf en ce qui concerne la durée de centrifugation ; l'expérience nous a révélé qu'une centrifugation de cinq minutes était parfois insuffisante pour chasser toute l'eau de capillarité retenue très énergiquement par ce textile. Nous avons adopté alors une durée de dix minutes, après avoir vérifié qu'elle était toujours suffisante.

N°	PH initial	Poids brut	Sec	Gonflé	Eau	Gonflement
1	1	1.255	1.142	1.673	0,531	46,5 %
2	2	1.350	1.228	1.780	0,552	44,9 %
3	3	1.283	1.167	1.680	0,513	43,9 %
4	4	1.248	1.135	1.630	0,495	43,5 %
5	5	1.402	1.276	1.832	0,556	43,6 %
6	6	1.531	1.229	1.798	0,569	45,8 %
7	7	1.282	1.166	1.715	0,549	47,1 %
8	8	1.165	1.060	1.583	0,523	49,3 %
9	9	1.288	1.170	1.752	0,582	49,8 %
10	10	1.568	1.427	2.167	0,740	51,8 %

Le tableau ci-dessus et la courbe ci-contre représentent le phénomène tel que nous l'avons observé. Le point isoélectrique se trouve vers $\text{PH}=4,2$ (fig. 14).

(1) Cf. W.-S. DENHAM et W. BRASH. *E. P.*, 252-064 (13 fév. 1925).

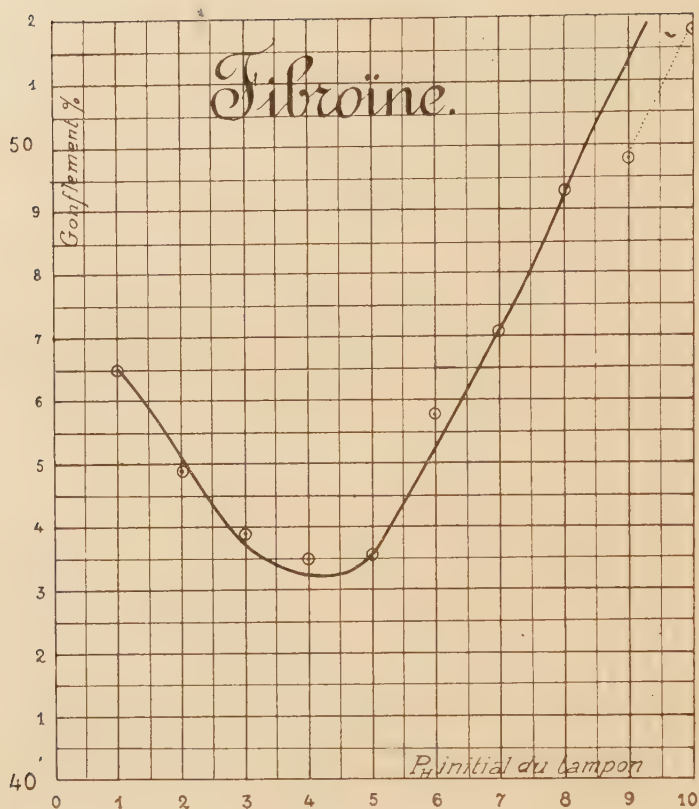


FIGURE 14.

COMPARAISON DU GONFLEMENT DE LA LAINE ET DU GONFLEMENT DE LA SOIE.

Afin de pouvoir comparer dans les meilleures conditions les deux fibres animales, nous avons effectué une série d'essais simultanément avec des flottes de laine et des flottes de fibroïne que nous avons mises à gonfler au même instant, dans le même flacon, pendant le même temps.

Nous avons rectifié une erreur que nous avons laissé subsister jusqu'ici; il est, en effet, incorrect de tracer les

courbes de gonflement en fonction du P_H initial du tampon, puisque celui-ci varie par introduction de la protéine.



FIGURE 15.

Il faudrait, comme on le sait, tracer cette courbe en fonction du P_H interne de la gelée; mais cette détermination, que l'on peut pratiquer facilement sur des gelées

de gélatine fusibles à basse température sans décomposition, présente de grandes complications dans le cas de la fibre de laine gonflée.

Aussi, nous appuyant sur ce que le P_H externe est une grandeur très accessible aux mesures pratiques, que le P_H du liquide extérieur est en relation étroite avec le P_H interne, que la différence entre les deux s'annule au point isoélectrique, avons-nous mesuré le P_H externe à l'équilibre.

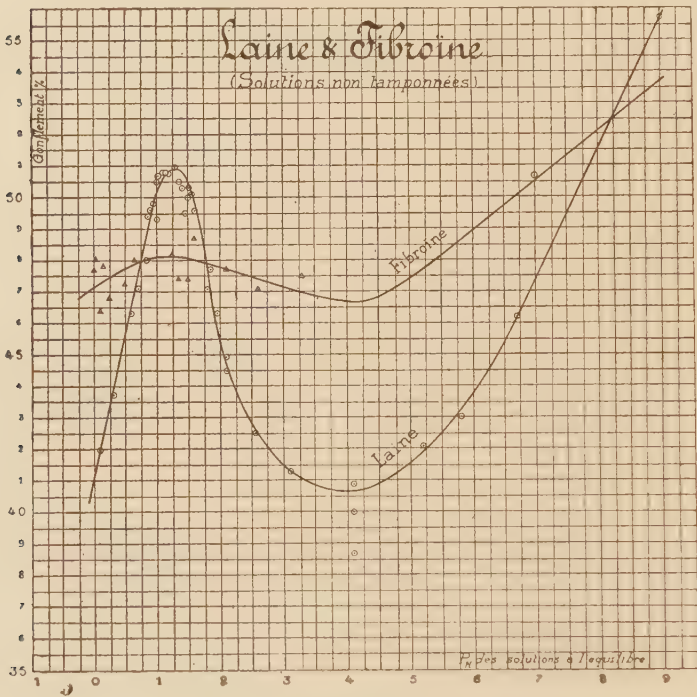


FIGURE 15 bis.

On remarque le minimum nettement accusé de la courbe relative à la laine et l'allure aplatie de celle de la fibroïne (fig. 15 et 15 bis).

INFLUENCE DES SELS

SÉRIE LYOPHILE DE HOFMEISTER

Les éléments de courbe obtenus avec chaque tampon se raccordent assez mal quelquefois, ce qui peut faire croire à l'existence de nouveaux points singuliers comme celui qui a été trouvé à $P_H=7,7$ dans le cas de la gélatine.

Par emploi de liqueurs-tampons couvrant l'intervalle suspect, nous avons vérifié l'inexistence de ces points.

Comme les irrégularités ne se manifestent qu'aux changements de tampon, nous avons été amenés à penser que les sels jouaient un rôle appréciable, bien qu'ils n'existent pas dans les tampons avec une haute concentration (M/5).

HOFMEISTER (1) a, le premier, signalé que des blocs de gélatine gonflaient différemment dans des solutions salines concentrées. Ses expériences l'avaient conduit à classer les ions en ions hydratants et ions déshydratants et à établir des séries que l'on a coutume d'appeler depuis : « séries lyophiles de HOFMEISTER ».

Si de nombreux auteurs ont vérifié l'exactitude des résultats expérimentaux de HOFMEISTER, dans des cas variés, l'accord n'est cependant pas fait sur la validité de ces séries. LOEB a montré la nécessité de ne tirer de conclusions au sujet de l'activité relative des ions que d'expériences faites à égales concentrations d'ions H et il a nié la réalité des séries de HOFMEISTER, contrairement à l'opinion de spécialistes éminents, comme WO PAULI, WO OSTWALD, KUHN, etc. (2).

(1) ZUR LEHRE VON DER WIRKUNG DER SALZE. *Arch. Exper. Pathol.*, 24-247 (1888).

(2) Ouvrages cités, de LOEB.

On ne peut manquer d'être frappé par le fait que les sels qui gonflent beaucoup et dispersent facilement sont les sels les plus solubles et susceptibles de donner le plus grand nombre d'hydrates (von WEIMARN, DUBOSC).

Sans rechercher dans les innombrables travaux pour et contre les séries de HOFMEISTER, la cause qui entraîne la variation du gonflement d'une même protéine dans différentes solutions salines, nous avons tenu à nous assurer expérimentalement de l'influence que pouvaient avoir les sels sur les gonflements de la laine, tels que nous les mesurons.

Pour cela, nous avons immergé des flottes de laine dégraissée, lavée aux acides et à l'eau distillée (cendres inférieures à 0,15 %), pendant quarante-huit heures à 18°-20°, dans des solutions normales de différents sels de sodium préparées avec des réactifs purs.

A titre d'indication, nous avons joint au tableau récapitulatif ci-contre le PH de la solution saline mesuré colorimétriquement immédiatement après l'enlèvement de l'échantillon.

N°	Sels en solution normale	PH final	T.	Gonflement
1	Sulfocyanure de sodium.....	5,6	18°	56,5 %
2	Sulfocyanure de calcium....	4,6	18°	59,7 %
3	Sulfocyanure d'amonium. ..	4,7	18°	50,7 %
4	Iodure de sodium.....	5,8	18°	59 %
5	Bromate de Na.....	5,2	18°	52 %
6	Chlorate de Na.....	5,5	18°	51 %
7	Nitrate de sodium.....	5,6	18°	52 %
8	Chlorure de sodium.....	6	18°	48,3 %
9	Acétate de sodium.....	7	18°	47,3 %
10	Sulfate de sodium.....	6,2	18°	46,2 %
11	Citrate de sodium.....	7,2-7,4	18°	45,7 %
12	Eau distillée	6,4	18°	44,8 %
13	Sulfocyanure de potassium..	5,4	15°	54 %
14	Iodure de potassium.....	5,4	15°	56,3 %

Les résultats conduisent à classer les ions d'après leur aptitude respective à gonfler la fibre de laine (sans tenir compte du P_H) dans l'ordre :

$I \rangle CSN \rangle BrO^3 \rangle NO^3 \rangle ClO^3 \rangle Cl \rangle CH^3 COO \rangle \frac{1}{2} SO^4 \rangle$ citrate

peu différent de celui établi primitivement par HOFMEISTER et reconnu vrai (à quelques inversions près dans certains cas particuliers) par de nombreux auteurs.

Il nous a paru intéressant d'examiner alors si l'addition d'un sel, comme le sulfate de soude, fréquemment pratiquée dans la teinture de la laine, était susceptible d'entraîner des variations de gonflement dignes d'être prises en considération dans cette opération.

L'expérience effectuée sur de la laine, à deux P_H différents, avec des quantités croissantes de sulfate de soude, a montré que cette influence jouait, mais que le gonflement diminue de quantités négligeables avec les doses de sulfate de soude habituellement employées en teinture (20 % du poids de la fibre dans des bains de 40 volumes).

On notera que vers $P_H=4,2$, c'est-à-dire sensiblement au point isoélectrique, la différence est nulle.

N°	Cmc. de $SO^4 Na^2$ à 1 %, dans 200 cmc. de solution	1 ^{er} gonflement $P_H = 4,2$	2 ^e gonflement $P_H = 1,8-2$
1	0	38,4	43,7
2	2	38,6	43,7
3	4	37,9	43,5
4	6	38,3	43,5
5	8	38,4	43,9
6	10	38,4	43,8
7	15	38	43,4
8	20	38,1	43,4
9	30	38,4	43,4
10	40	38,3	43,2
11	50	38,2	43,2
12	100	38	42,5

Il est possible toutefois qu'à la température du bouillon la différence soit beaucoup plus sensible.

Avec des sels comme les sulfocyanures à haute concentration et à haute température, on peut exagérer le gonflement à l'extrême et atteindre la peptisation. C'est ainsi que nous avons pu disperser une petite quantité de laine blanche dans une solution concentrée et chaude de sulfocyanure de calcium; la liqueur claire (à chaud) ainsi obtenue possède une très belle fluorescence violette à la lumière de Wood et précipite, par addition d'alcool, des flocons blancs, volumineux, présentant aussi une fluorescence intense et donnant toutes les réactions de la laine initiale; on sait, d'ailleurs, tout le parti que tire Von WEIMARN d'expériences analogues.

GONFLEMENT DE LA LAINE DANS LES LIQUEURS NON TAMPONNÉES

Les essais précédents nous ont confirmé, dans le cas de la laine, l'importance du rôle des sels sur le gonflement des protéines.

Afin d'obtenir un tableau du gonflement de la laine avec, comme seule variable, le PH, on pouvait alors s'adresser, soit à des séries de tampons établies avec le même sel, ce que WILSON et KERN ont fait sur la gélatine (tampons de phosphate réalisés par addition de quantités croissantes de soude à une solution d'acide phosphorique) (1), soit directement à des solutions acides ou alcalines

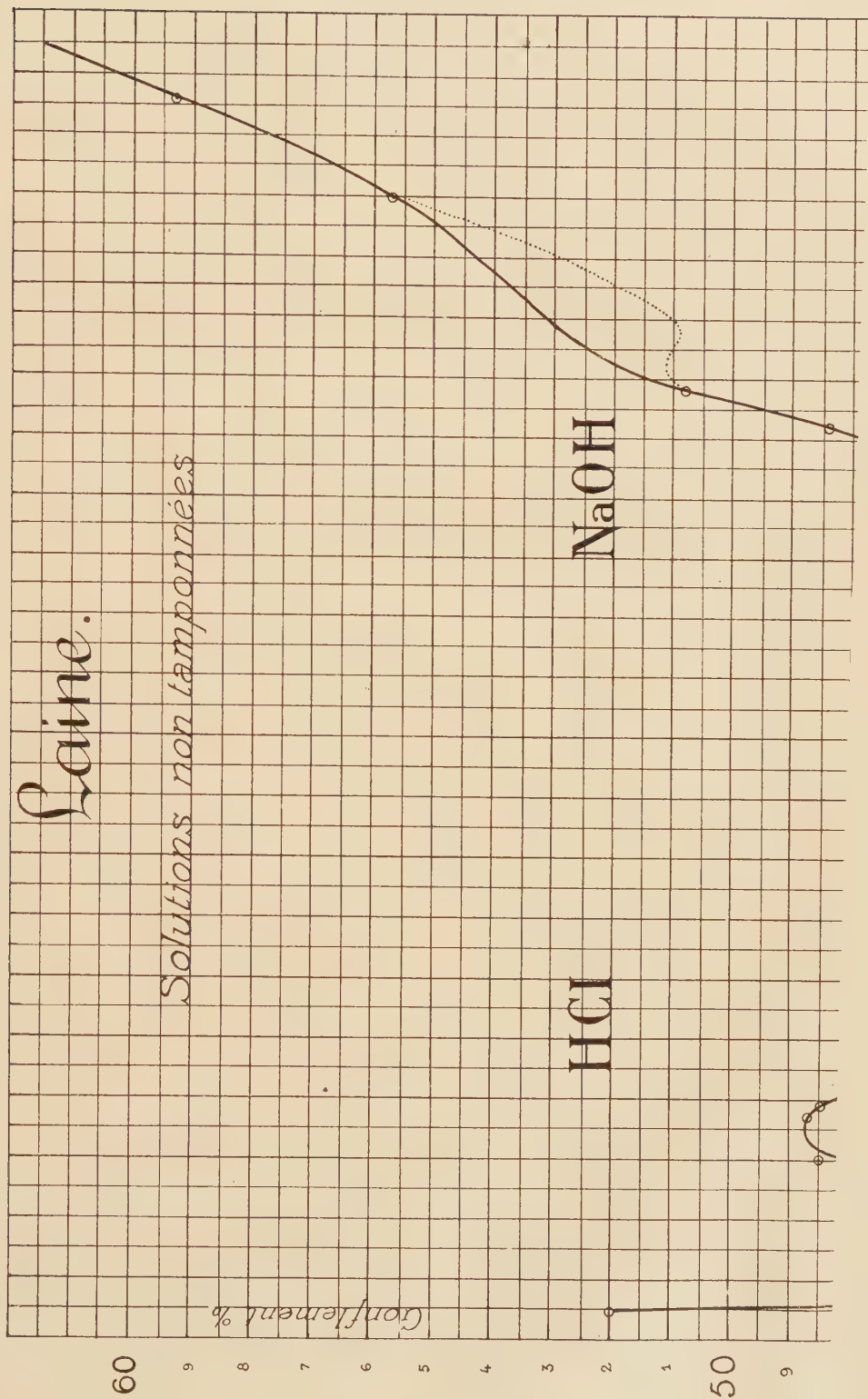
(1) WILSON. *Chimie de la Fabrication du Cuir*, Paris (1926).
MICHAELIS et RONA. *Bioch. Zeit.*, 27-38 (1910).

Laine.

Solutions non tamponnées

HCl

NaOH



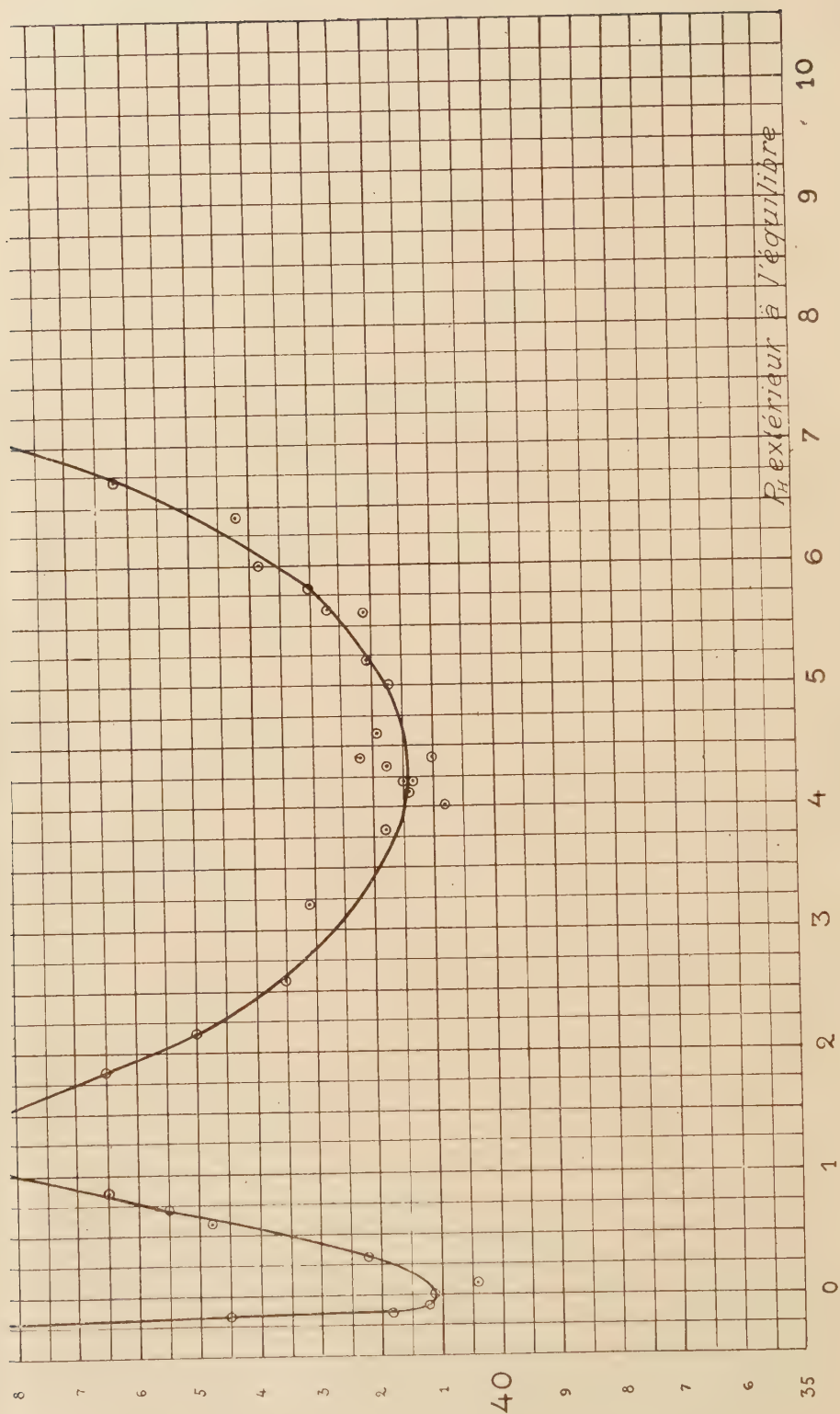


FIGURE 16.

de concentrations convenables, exemptes de sels. C'est cette dernière méthode que nous avons adoptée.

Nous avons opéré dans des vases en Pyrex, soigneusement obturés par de bons bouchons paraffinés.

Les flottes de laine sans cendres furent mises dans 200 cme. de liqueurs ajustées à des P_H différents au moyen d'acide chlorhydrique ou de soude, pendant quarante-huit heures à la température du laboratoire, puis le gonflement fut mesuré à la manière ordinaire. Le P_H indiqué est celui qui a été déterminé sur la liqueur résiduaire, immédiatement après avoir enlevé l'échantillon.

Nous avons effectué des mesures dans des solutions acides de concentration plus grande que $N/10$, c'est-à-dire de $P_H < 1$, et également fortement alcalines, $P_H > 11$, comme dans ces régions extrêmes nous ne disposions pas d'échelles colorées, nous avons calculé le P_H en partant des chiffres de dosage acidimétriques ou alcalimétriques.

La fixation des acides et des alcalis est tellement rapide et énergique que les P_H , mesurés à la fin de l'opération, convergent tous vers la valeur 4,1-4,2, position du minimum de gonflement, donc du point isoélectrique, de l'échantillon. Le phénomène fut particulièrement net avec des solutions de P_H initial allant de 3 à 10 et dont le P_H final allait de 3,8 à 4,4 seulement.

Les courbes obtenues dans ces conditions se raccordent parfaitement (fig. 16); leur examen révèle :

- 1° L'existence d'un point isoélectrique net vers 4,1-4,2;
- 2° D'un maximum net à P_H 1,3;

3° D'une inflexion vers 8 qui peut faire penser à un deuxième point isoélectrique dans cette région. WILSON et ses collaborateurs ont d'ailleurs, dans le cas de la gélatine, trouvé une inflexion analogue qui représente, d'après

ATKIN, l'introduction d'alcali dans les CO-NH (transposition céto-énolique).

4° Un résultat également très intéressant est celui de l'existence d'un minimum particulièrement accusé à $P_{H} = -0,1$.

Peu d'auteurs ont exploré cette zone avec les protéines et, à notre connaissance, PAWLOW a déjà signalé un pareil minimum avec de la poudre de peau et en employant la méthode de mesure du gonflement par sédimentation (1).

Nos propres expériences confirment donc pleinement, dans le cas de la laine, les résultats obtenus par PAWLOW sur la poudre de peau.

INFLUENCE DE LA VALENCE DE L'ACIDE.

Nous avons effectué une série de mesures de gonflement de laines dans des solutions sulfuriques de concentrations croissantes, afin de nous rendre compte de l'influence de la valence des ions acides, influence prépondérante, suivant J. LOEB, dans le cas de la gélatine.

L'allure générale des courbes de gonflement, tracée en fonction du P_{H} des solutions, mesuré à l'équilibre, est analogue à celle des courbes obtenues dans les mêmes conditions, avec les liqueurs chlorhydriques, mais les variations sont bien plus faibles et sensiblement égales à la moitié de celles que l'on observe avec HCl (fig. 17).

(1) PAWLOW. *Koll. Zeit.*, t. xxxx, p. 73 (1926).

Wo PAULI. *Eiweisskörper und Säuren*, *Koll. Zeit.*, t. xxxx, p. 185 (1926).

KUNTZEL. *Koll. Zeit.*, t. xxxx, p. 264 (1926).

Voir bibliographie complète de la gélatine.

GERNGROSS. *Koll. Zeit.*, t. xxxx, p. 279 (1926).

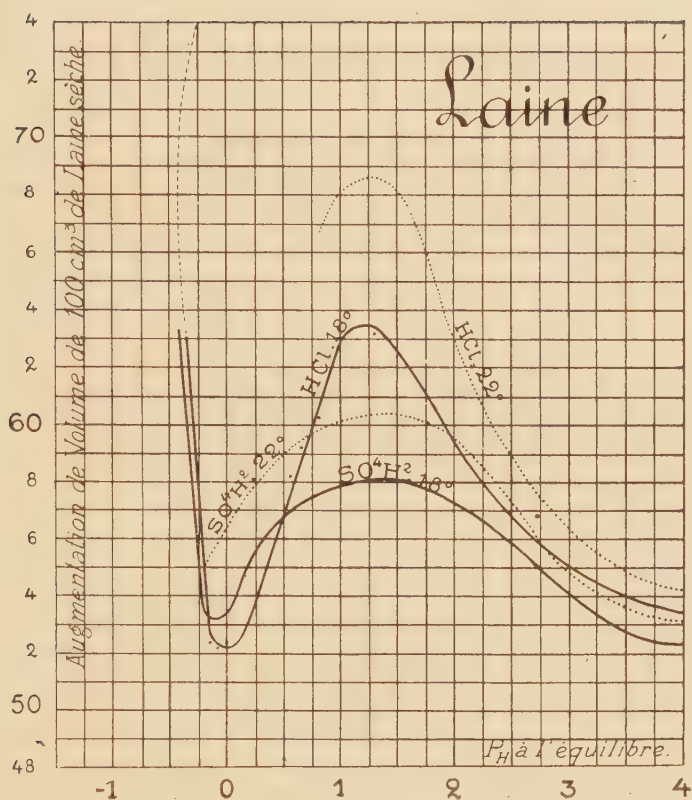


FIGURE 17.

Ce résultat est donc en accord parfait avec les théories de PROCTER-WILSON, TOLMAN et STEARN et avec les expériences de J. LOEB, etc.

MODIFICATION DU CARACTÈRE CHIMIQUE DE LA LAINE

SA RÉPERCUSSION SUR LE GONFLEMENT

Les deux principales opérations auxquelles nous nous sommes adressés sont le quinonage et la désamination; elles portent, toutes deux, sur les groupes aminés (primaires, secondaires) et interviennent pour diminuer le caractère basique de la fibre.

Cette diminution devra s'accompagner d'une diminution des quantités d'acide que peut fixer la laine et, par conséquent, d'une diminution du gonflement.

Nous avons vérifié expérimentalement le premier point par dosage des quantités d'acide adsorbé; le deuxième, par la méthode de centrifugation décrite au début du présent chapitre.

Voici les techniques suivies :

a) Quinonage.

Des flottes de laine, dégraissée, lavée aux acides, à l'eau distillée, furent quinonées par immersion dans un bain de para-benzoquinone pure dans l'eau distillée ($P_H=5,5$), à raison de 10 % de quinone du poids de la fibre.

Après un contact de trois jours, à la température du laboratoire, à l'abri de la lumière, les échantillons furent lavés à l'eau distillée pendant plusieurs jours et séchés à l'air.

La laine était alors fortement colorée en brun et présentait un aspect brillant, agréable.

b) Désamination (1).

L'agent chimique employé fut l'acide nitreux. Nous sommes partis d'une laine blanche, sans cendres, qui nous donna en vingt-quatre heures 0,57 % d'azote aminé, sui-

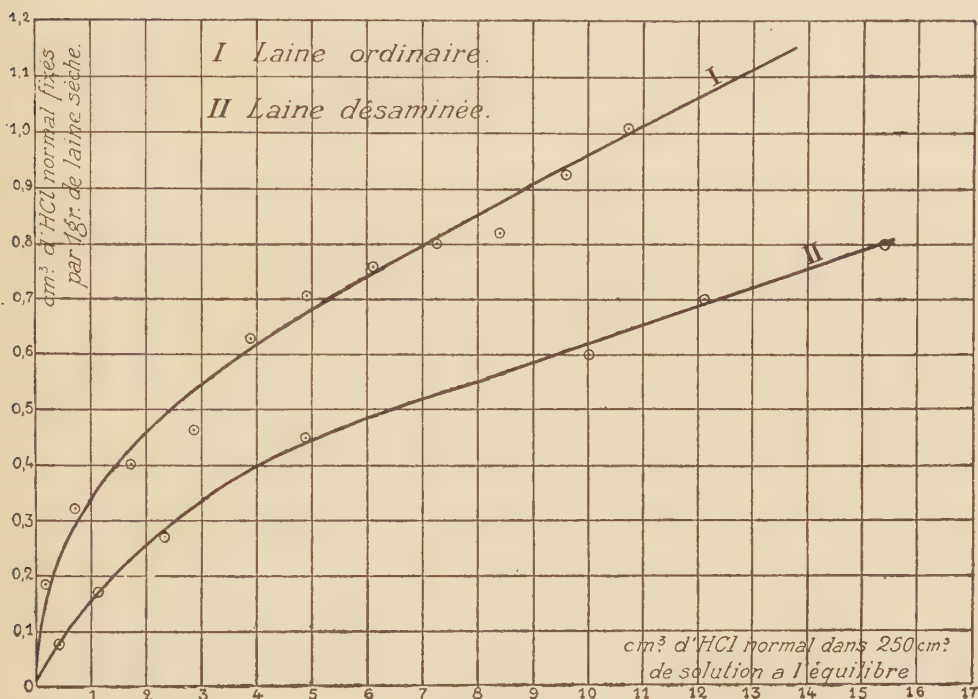


FIGURE 18.

vant la modification du procédé Van SLIKE que nous avons exposé précédemment.

50 grammes de laine furent immergés quarante-huit heures à la température du laboratoire, à l'obscurité, dans 1.000 cmc. d'une solution renfermant 15 grammes de ni-

(1) LOEW. *J. prakt. Chem.*, 31, 129 (1885).
 SKRAUP. *Monatsh.*, 27, 853 (1906); *Monatsh.*, 28, 447 (1907).
 DÜNN et LEWIS. *J. Biol. Chem.*, 49, 327 (1921).
 BLASEL et MATULA. *Bioch. Zeit.*, t. VIII, p. 417 (1913-1914).

trite de soude et 150 cmc. d'acide acétique glacial, lavés abondamment à l'eau distillée jusqu'à disparition des réactions de l'acide nitreux, puis séchés à l'air.

Les flottes ont une couleur jaune canari intense, un aspect mat désagréable et donnent parfaitement la nitroso-

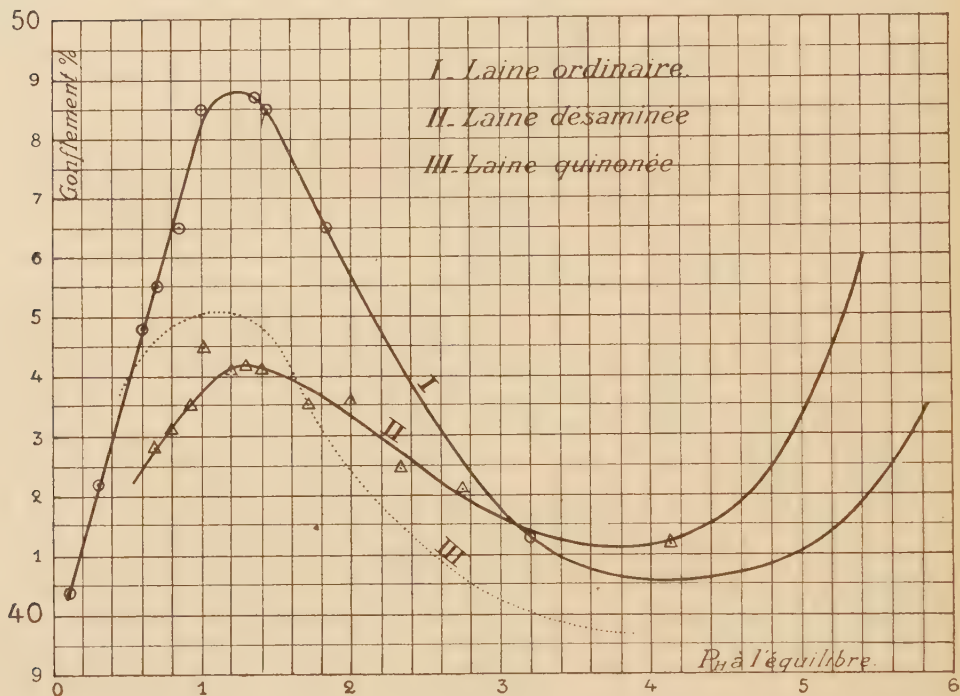


FIGURE 19.

réaction de LIEBERMANN, effectuée suivant la technique de SCHELL.

La laine initiale renfermait 16 % d'azote total Kjeldhal, la laine ainsi préparée 15,8 % seulement; la différence, soit 0,2 %, est plus petite que celle indiquée par TROTSMAN (0,365 %), cela peut tenir à la nature de l'échantillon et aussi au fait que, dans notre expérience, le contact avec l'acide nitreux a été plus long et la nitrosation plus poussée.

Les gonflements furent déterminés à la façon habituelle, après immersion de vingt-quatre heures dans des liqueurs de concentrations variables, non tamponnées, dont le P_H était évalué à l'équilibre (fig. 19).

Les courbes ci-contre montrent nettement que la laine quinonée et la laine désaminée, au même P_H , gonflent moins que la laine ordinaire dans les régions acides; au contraire, elles gonflent davantage dans les régions alcalines.

CAS PARTICULIER DE LA LAINE FORMOLÉE ET DE LA LAINE CHROMÉE.

Nous venons de voir que le quinonage et la désamination protègent la laine dans les liqueurs acides; il nous

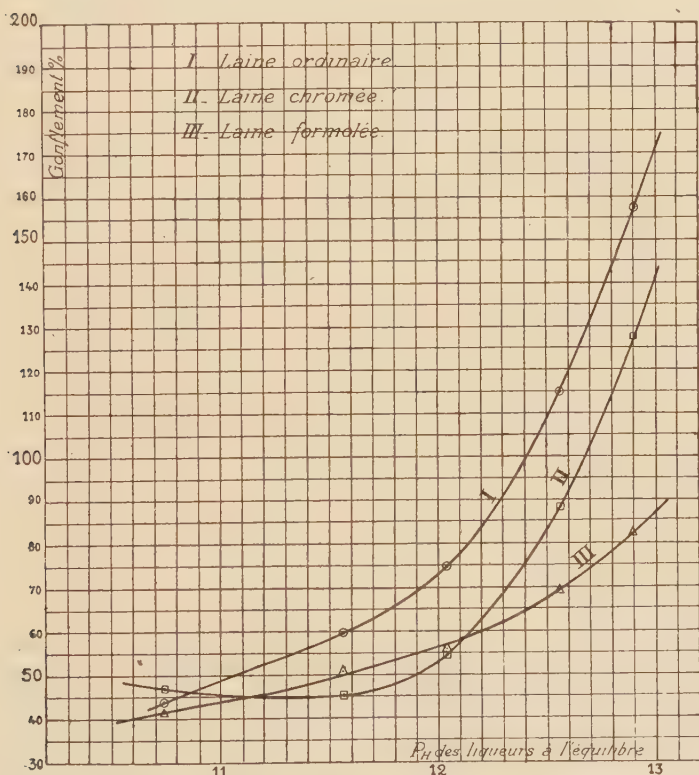


FIGURE 20.

a été donné de constater expérimentalement que le formolage et le mordantage au chrome abaissaient considérablement le gonflement du côté alcalin et conféraient ainsi une protection appréciable à la fibre (fig. 20).

Nous avons pu nous assurer directement de la résistance aux alcalis des laines ainsi préparées, notamment de la laine formolée, en exécutant, par exemple, des teintures en cuves fortement alcalines (colorants indigoïdes, algols) et même des teintures avec des colorants immédiats en bain léger de sulfure de sodium.

GONFLEMENT ET TENSION SUPERFICIELLE. — GONFLEMENTS DE LA LAINE CHLORÉE ET DE LA LAINE INSOLÉE.

Une des conséquences les plus intéressantes du chlorage de la laine est l'abaissement de la tension superficielle de contact fibre-eau, qui se traduit par un mouillage extrêmement rapide et trouve, de ce fait, une application technique considérable en impression.

Avant de procéder à une étude de la variation du gonflement de la laine par l'opération du chlorage, nous nous sommes demandé si la tension superficielle propre du liquide de gonflement ne jouait pas un rôle.

Des mesures de gonflements, effectuées sur des échantillons de laine et de soie, immergés dans de l'eau distillée additionnée de doses croissantes de substances propres à abaisser la tension superficielle (gélatine, saponine) nous ont montré que ce rôle était nul.

Les sulforicinates, très employés dans l'industrie textile comme agents de mouillage, entraînent, dans les mêmes conditions, une variation appréciable du gonflement; mais la variation concomitante de P_H suffit à l'expliquer.

Toutes nos tensions superficielles ont été mesurées à l'aide de l'appareil de LECOMTE DU NOUY.

L'abaissement de tension superficielle augmente la vitesse de gonflement en facilitant l'accès de la fibre au liquide, mais ne modifie pas sa valeur finale.

Nous avons alors chloré de la laine au moyen de la méthode préconisée par MEUNIER et LATREILLE : contact de vingt-quatre heures, à froid, entre de la laine préalablement bien desséchée et du chlore gazeux sec, suivi de lavages rapides et abondants à l'eau distillée froide.

Après dessiccation à l'air, la laine ainsi préparée est blanche, brillante; examinée au microscope, aucune écaille n'est absente ou soulevée, ce qui indique qu'il n'y a pas eu d'altération sensible.

La laine chlorée gonfle plus que la laine non chlorée initiale; la différence est nette, surtout entre $P_H = 2$ et $P_H = 6$; elle atteint quelques unités pour cent et doit s'accroître à chaud, mais ne peut être rendue seule responsable des différences considérables d'affinité tinctoriale manifestées par une même laine avant et après chlorage.

L'allure générale du gonflement de la laine chlorée en fonction du P_H est la même qu'avec la laine initiale; toutefois, le minimum de gonflement est déplacé vers $P_H = 5$ et l'amplitude de la variation, dans la zone acide, est plus petite, ce qui semble confirmer l'opinion de MEUNIER et LATREILLE suivant laquelle le chlore agit sur les groupes aminés (fig. 21).

Nous avons vu, dans le chapitre I, que la laine, soumise aux rayons ultra-violets d'une lampe à vapeur de mercure, acquiert certaines propriétés voisines de celles de la laine chlorée; en particulier, la laine insolée se mouille presque instantanément lorsqu'on l'immerge dans l'eau,

L'étude comparative du gonflement d'une serge de laine normale, d'une part; insolée vingt heures sur chacune de

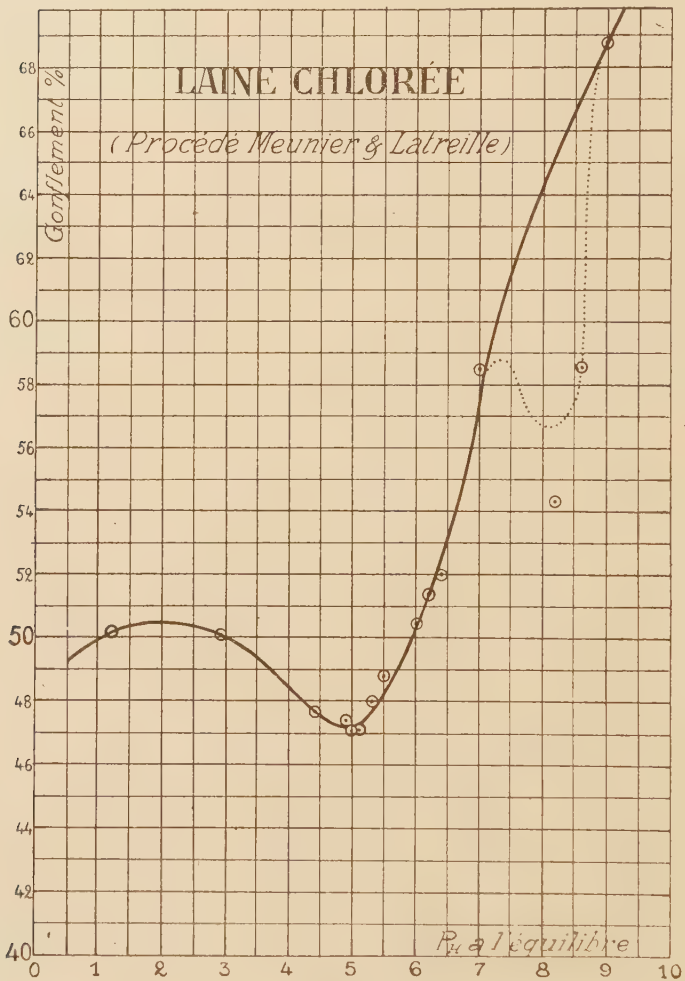


FIGURE 21.

ses faces, puis bien épuisée à l'eau distillée, d'autre part, nous a révélé que la seule différence observable consistait

dans une augmentation de la vitesse de gonflement en faveur de la laine insolée. Dans les deux cas, les courbes tracées à l'équilibre sont rigoureusement parallèles et se superposent, aux erreurs d'expérience près (fig. 22).

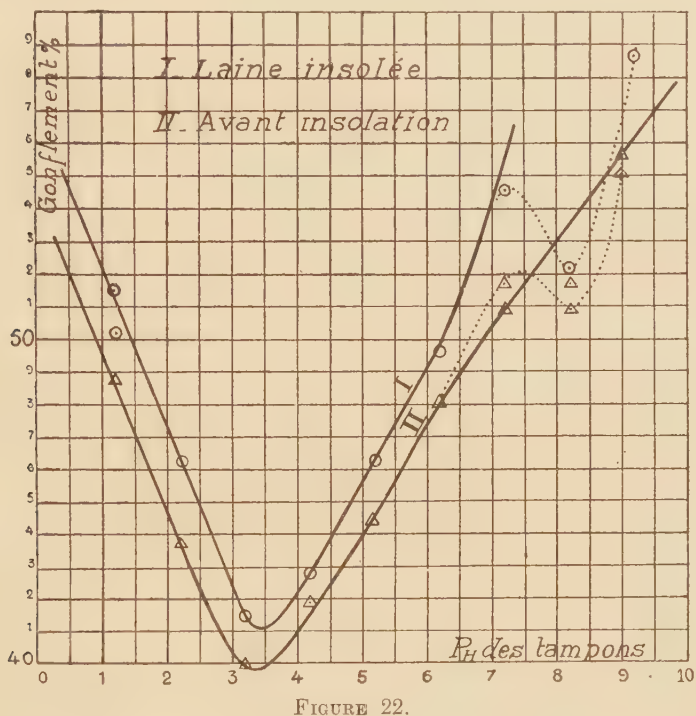


FIGURE 22.

GONFLEMENT DANS LES SOLUTIONS SULFHYDRIQUES ET GONFLEMENT SUBSÉQUENT DANS LES LIQUEURS ALCALINES.

On sait, depuis fort longtemps, qu'en opérant au même P_H , c'est-à-dire avec une même alcalinité réelle, les sulfures alcalins dissolvent les kératines plus rapidement que ne le font les alcalis seuls, mais ce fait n'a pas encore reçu d'explication tout à fait satisfaisante.

Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de vérifier directement l'opinion de MERRILL (*loc.-cit.*), à savoir que la réaction préliminaire entre l'ion SH et la kératine amenait celle-ci sous une forme plus sensible aux alcalis que la forme primitive.

Nous avons alors décidé d'opérer en deux temps et de déterminer successivement :

1° Les gonflements de flottes de laine directement à leur sortie de liqueurs d'acide sulhydrique de concentrations croissantes ;

2° Les gonflements de ces mêmes flottes, après lavage soigné à l'eau distillée et immersion dans des liqueurs alcalines.

(Vingt-quatre heures de contact, à l'obscurité et à la température du laboratoire, dans chacun des cas.) Le gonflement a été déterminé à la manière ordinaire, par centrifugation.

Résultats.

Les résultats obtenus sont consignés dans les courbes ci-jointes (fig. 23-24).

1° La laine gonfle moins dans les solutions d'hydrogène sulfuré que dans l'eau distillée, ce qu'il y avait lieu de prévoir, puisqu'on fait décroître le P_H en se rapprochant du point isoélectrique.

Ainsi, les solutions H^2S N/10 de $P_H=4,1$ (cf. KOLTHOFF) gonflent la laine à 41,3-41,5 %, exactement comme les liqueurs chlorhydriques ou sulfuriques de même P_H (l'eau distillée du laboratoire, de $P_H=5,6$, gonfle à 46).

2° Les différences sont beaucoup plus sensibles, mais les courbes sont infléchies en sens inverse avec les laines immergées d'abord dans H^2S , lavées, puis plongées

dans une même liqueur alcaline (KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})^2$, $\text{Ba}(\text{OH})^2$, $\text{N}/40$. Courbes III, IV, V et VI).

Les flottes passées au préalable dans les solutions sulfhydriques gonflent alors plus que celles qui ont été simplement passées dans l'eau distillée. L'effet est extrêmement net pour des doses faibles de gaz sulfhydrique dont la ma-

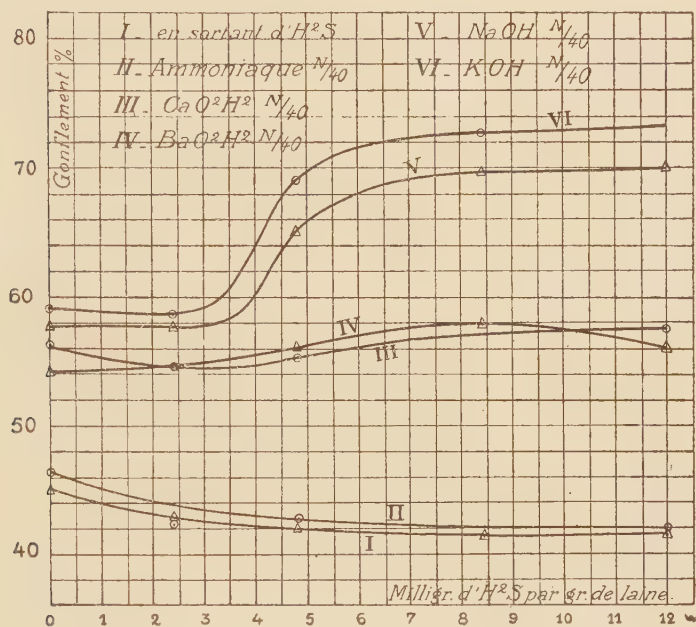


FIGURE 23.

jeune partie a été cependant enlevée par des lavages. L'ammoniaque, base faible (courbe II), est sans action.

Il semble donc :

1° Que les mesures de gonflement confirment l'hypothèse d'une action en deux temps;

2° Que le soufre de la kératine joue un rôle important. Si l'on substitue la fibroïne à la kératine dans les expériences précédentes, on constate que les soies gonflent

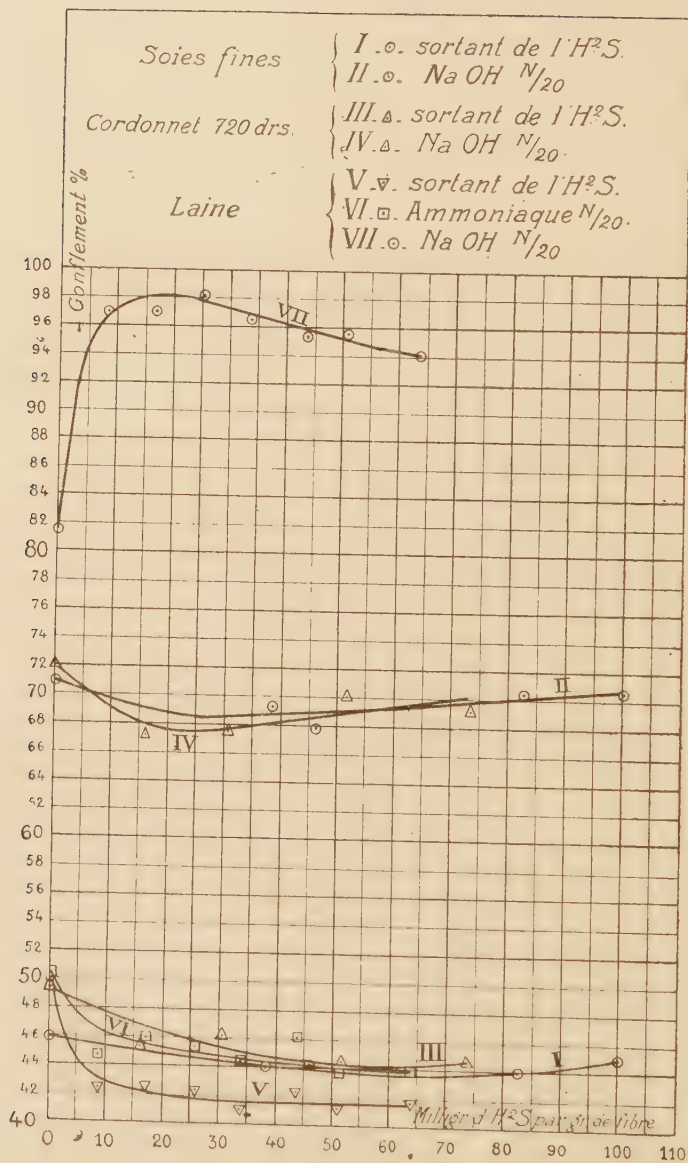


FIGURE 24.

moins dans l'eau sulfhydrique que dans l'eau distillée; mais aussi que, contrairement à la laine, les soies passées en H^2S , lavées, puis immergées dans de la soude, gonflent encore moins que les soies simplement passées dans l'eau distillée.

Les traitements successifs (action de H^2S , lavage, puis action alcaline) augmentent considérablement l'affinité tinctoriale de la laine et de la soie pour les matières colorantes acides (rocelline, crocéine, lanafuchsine, cyanol d'alizarine); la modification est beaucoup moins nette pour les colorants basiques (chrysoïdine, fuchsine).

Nous nous proposons de poursuivre cette étude de l'action des sulfures sur la laine au moyen de notre méthode de mesure du gonflement, pour essayer d'obtenir quelques éclaircissements sur le mécanisme de l'épilage.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons étudié les modifications physiques et chimiques subies par la laine sous l'influence des rayons ultra-violets :

1° Nous avons montré qu'au point de vue physique la laine insolée perdait son élasticité, sa fluorescence et sa double réfraction ; sa tension superficielle de contact diminue, sa solubilité dans l'eau et les alcalis augmente.

2° Au point de vue chimique, nous avons pu nous rendre compte que, sous l'action des rayons ultra-violet, la labilité du soufre de la laine était considérablement accrue et que le soufre libéré était transformé principalement en acide sulfureux.

Les faits ont été mis en évidence par toute une série de réactions : réaction à la quinone, réaction à l'alloxane, réaction à la ninhydrine, réaction aux dérivés nitrés. En particulier, la réaction à la quinone a été étudiée d'une manière approfondie et nous avons montré l'identité qu'il y avait entre l'action de ce réactif sur une laine insolée et son action sur une laine blanchie au soufre, contenant, par conséquent, encore de l'acide sulfureux.

Nous avons étudié les modifications apportées par l'action de la lumière sur la laine au point de vue de ses propriétés tinctoriales.

Nous avons enfin observé que les pointes de laine, recevant sur le dos de l'animal plus de lumière que le reste de la fibre, se comportaient différemment vis-à-vis des réactifs précités.

L'ensemble des modifications que subissent les propriétés de la laine sous l'action de la lumière conduit à la considérer comme une véritable laine *dénaturée*. Ces modifications correspondent, en effet, avec celles signalées par BLANCHETIÈRE dans la dénaturation des protéines, savoir :

- Augmentation de la solubilité,
- Apparition de la réaction au nitroprussiate,
- Augmentation du pouvoir réducteur,
- Libération de groupements NH^2 ,
- Modification de la viscosité du gel,
- Diminution de la tension superficielle,
- Modification des propriétés optiques.

C'est au système cystine-cystéine qu'on rapporte généralement les modifications subies par des protéines en voie de dénaturation. C'est au même système qu'il conviendrait, à notre avis, d'attribuer les variations de propriétés entraînées par l'action de la lumière. La libération du soufre qui accompagne cette dernière réaction en est une preuve certaine.

Dans la deuxième partie, relative à la détermination de l'azote aminé primaire dans la laine, nous avons établi tout d'abord un mode opératoire dérivé de la méthode de Van SLYKE, permettant de suivre, par une courbe, les dégagements d'azote aminé en fonction du temps. Cette méthode appliquée à une même laine nous a donné des résultats parfaits. Nos observations nous permettent d'envisager l'action de l'acide nitreux à la lumière et à la température ordinaire, sur la laine, comme donnant naissance d'abord à un dérivé nitrosé (nitrosophénol ou nitrosamine), d'une part, et, d'autre part, à un dégagement d'azote par attaque des groupements aminés primaires.

Nous avons obtenu, dans le cas d'une laine de filature peignée, dégraissée à la benzine, puis lavée à fond à l'eau distillée, les chiffres de 0,57-0,59-0,57 d'azote aminé pour cent.

Dans les mêmes conditions, la fibroïne de la soie donnait 0,41 % d'azote.

Nous avons pu conclure de ces résultats que la molécule de fibroïne est une molécule plus fermée que celle de la laine et qu'elle présente moins de groupements NH^2 libres, ce qui est d'ailleurs confirmé par sa capacité d'absorption plus faible vis-à-vis des acides.

Le dosage de l'azote aminé présente un grand intérêt au point de vue pratique, car il permet de suivre, d'une manière très précise, les altérations plus ou moins accusées que subit la laine dans des opérations manufacturières entraînant son hydrolyse progressive.

Dans la troisième partie de notre travail, relative au gonflement de la laine, nous avons appliqué la méthode employée déjà par MEUNIER et CHAMBARD pour l'étude du gonflement de la peau, méthode ayant pour but d'éliminer toute l'eau de capillarité de la fibre, ce qui permet de déterminer l'eau de gonflement par mesure de l'augmentation de poids. Cette méthode donne des résultats rapides et constants. Nous l'avons appliquée : 1° à de la laine gonflée dans des liqueurs-tampon ; 2° à de la laine gonflée dans des liqueurs non tamponnées. Nous avons pu ainsi construire la courbe de gonflement dans toute une zone extrêmement large, comprise entre $\text{P}_\text{H} = -0,5$ et $\text{P}_\text{H} = 10$.

L'examen de cette courbe nous a démontré :

1° L'existence de deux points de gonflement minima (points iso-électriques) : le premier, situé aux environs de $\text{P}_\text{H} = 4$ et le deuxième, aux environs de $\text{P}_\text{H} = -0,1$.

2° L'existence d'un maximum très accusé correspondant à $P_H=1,3$.

Le premier minimum correspond certainement au point iso-électrique situé, d'après LOEB, vers 4,7 pour la gélatine. Le maximum correspond à celui qui avait été signalé par PROCTER et WILSON pour la gélatine, aux environs de $P_H=2,4$.

En comparant les résultats obtenus dans les liqueurs tamponnées et dans les liqueurs non tamponnées, nous avons été amenés à étudier l'influence des sels sur le gonflement et nous avons montré que ces derniers agissaient sensiblement dans l'ordre de la série lyophile d'HOFMEISTER.

Nous avons attribué le gonflement de la laine aux mêmes causes qui déterminent le gonflement de la gélatine d'après PROCTER et WILSON, d'une part, et d'après LOEB, d'autre part; à savoir : la formation entre la laine et les acides ou les bases, de sels ionisables déterminant à l'intérieur du gel une pression osmotique supérieure à la pression osmotique externe.

Nous avons appuyé cette manière de voir en prouvant que si l'on diminuait, par exemple, le caractère basique de la laine, par désamination ou par quinonage, la formation de sels ionisables et, par conséquent, le gonflement, sont fortement diminués.

Nous avons étudié, enfin, le gonflement de la laine chlorée, d'une part, et de la laine insolée, d'autre part, et montré les conséquences qui pouvaient être retirées de nos observations.

En dernier lieu, nous avons démontré que l'action spécifique du sulfure de sodium sur la laine pouvait être décomposée en deux phénomènes distincts :

1° Action des ions SH sur la laine;

2° Action des alcalis sur la laine ayant subi l'influence des ions SH. Nous avons, en particulier, montré que le gonflement, sous l'action des alcalis, était notablement augmenté lorsque la laine avait subi préalablement l'action des ions SH.

Les résultats obtenus dans cette troisième partie permettent de prévoir le parti qui peut être tiré de notre méthode de mesure du gonflement dans la pratique industrielle, en particulier dans le foulage des tissus de laine et dans le réglage du rétrécissement et du feutrage que l'on désire provoquer.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	5
Généralité et résumé bibliographique.	9
Chimie de la laine.	12
I. — ACTION DE LA LUMIÈRE.	33
Examen des travaux publiés.	33
Partie expérimentale.	38
Matières premières, Appareils.	38
Modifications physiques.	40
Modifications chimiques.	42
1 ^o Réaction à la quinone.	44
2 ^o Réaction à la ninhydrine et à l'alloxane.	54
3 ^o Réaction à l'acide prierique d'Abderhalden.	60
4 ^o Réaction au nitroprussiate.	63
5 ^o Augmentation de l'acidité de la fibre.	64
6 ^o Variation du pouvoir tinctorial de la laine insolée.	67
II. — L'AZOTE AMINÉ PRIMAIRE DANS LA LAINE.	73
Examen des travaux antérieurs.	73
Partie expérimentale.	80
III. — LE GONFLEMENT.	93
Théories du gonflement.	96
Mesure du gonflement de la laine.	100
Fixation des acides par la laine.	105
Théorie du gonflement de Procter et Wilson.	108
Gonflement de la laine dans les liqueurs-tampons.	110
Gonflement de la soie dans les liqueurs-tampons.	115
Comparaison du gonflement de la laine et de la soie.	116
Influence des sels série lyophile de Hofmeister.	119
Gonflement de la laine dans les liqueurs non tamponnées.	122
Influence de la valence de l'acide.	124
Modification du caractère chimique de la laine. Sa répercussion sur le gonflement.	126
Gonflement et tension superficielle. Gonflements de la laine chlorée et de la laine insolée.	130
Gonflement dans les liqueurs sulfhydriques et gonflement subséquent dans les liqueurs alcalines.	133
IV. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.	139

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Grosseur de Particules Application aux Pigments minéraux employés en peinture

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

MM. L. MEUNIER,
F. COUTURIER,
M. LEMARCHAND.

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon :*
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 2 juin 1927

Le Recteur.

Président du Conseil de l'Université,

J. GHEUSI.

